

N° d'ordre :

257

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

FÉLIX KAUER

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE

MESURE DE LA THIXOTROPIE
APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SYSTÈMES DISPERSÉS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Janvier 1949 devant la Commission d'examen

Jury {	MM. S. HACKSPILL	} .Président	
	G. CHAMPETIER		} Examineurs
	R. AUDUBERT		

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM	T	Botanique.	CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	WYART	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions, et Topologie.	TEISSIER	T	Zoologie.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.	MANGENOT	T	Biologie végétale.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée . . .	MONNIER		Physiologie générale.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applicatifs.	PIVETEAU		Géologie.
Ch. JACOB	T	Géologie.	ROCARD	T	Physique.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	H. CARTAN		Calcul différentiel.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
M ^{me} RAMANT-LUCAS	T	Chimie organique	LAFFITTE		Chimie (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique, physique et expérimentale.	FAVARD		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	COULOMB	T	Physique du globe
De BROGLIE	T	Théories physiques.	M ^{me} Cousin		Biologie animale (P.C.B.).
JOB.	T	Chimie générale	CHRÉTIEN		Chimie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	DRACH		Zoologie.
COMBES	T	Physiologie végétale.	KASTLER		Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
PÉRÈS	T	Mécanique rationnelle.	EPHRUSSI	T	Génétique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
LAUGIER	T	Physiologie générale . . .	BAUER	T	Chimie - Physique.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.	RIVIERE		Géologie (P.C.B.)
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).	GAUTHERET		Biologie Végétale (P.C.B.)
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	LUCAS		Physique
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	MAX MORAND		Physique
CROZE	T	Physique théorique et phy- sique céleste.	ARNULF		Optique appliquée.
DUPONT	T	Théories chimiques.	A. THOMAS		Evolution des êtres organisés.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	SOLEILLET		Physique
BARRABÉ	T	Géologie structurale et géo- logie appliquée.	FORTIER		Mécanique expérimentale des fluides.
VAVON	T	Analyse et mesures chi- miques.	DANJON	T	Astronomie.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.	FROMAGEOT		Chimie Biologique
Jacques BOURCART		Géographie physique et Géologie dynamique.	LAPORTE		Physique générale et Radio- activité.
AUBEL	T	Chimie biologique.	JANET		Mathématiques générales.
M ^{me} JOLIO-CURIE	T	Physique générale et Ra- dioactivité.	PETIT	T	Biologie maritime.
PLANTEFOL	T	Botanique.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	GALLIEN		Biologie animale (P.C.B.).
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	EICHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
PRÉVOST		Chimie organique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie	LAVAL		Physique (P.C.B.).
			M ^{me} CAUCHOIS		Chimie-Physique.
			THELLIER		Physique du Globe.
			AUDUBERT		Electrochimie.
			L'HÉRITIER		Génétique.
			PONEIN		Mécanique des fluides
			THÉRY	T	Mécanique appliquée

Secrétaire. CH. MONIER

N° d'ordre :

257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

FÉLIX KAUER

Ingénieur I. C. P.

1^{re} THÈSE

MESURE DE LA THIXOTROPIE
APPLICATION A L'ÉTUDE DE QUELQUES SYSTÈMES DISPERSÉS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 25 Janvier 1949 devant la Commission d'examen.

Jury {	MM. S. HACKSPILL	Président
	G. CHAMPETIER	Examineurs
	R. AUDUBERT	



A mon Maître,

M. Georges CHAMPETIER

en témoignage de ma profonde gratitude

A ma Femme

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique, Section des Peintures et Vernis, sous la direction de M.G. CHAMPETIER, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire, que je suis heureux de remercier ici pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Mes remerciements s'adressent également à M. Serge LEGRAND, Directeur Technique de la Société Nitrolac, qui me proposa ce très intéressant sujet ainsi qu'à M. Bernard PERSOZ qui me fut un guide précieux dans la réalisation de ce travail.

Je remercie d'autre part, M. J. PETIT, Sous-Directeur, et l'ensemble du personnel du Laboratoire, sans oublier les Etablissements JOBIN & YVON qui m'ont permis de surmonter, en une période difficile, les difficultés d'appareillage que demandait cette étude.

Les conditions matérielles m'ont été assurées par la Société NITROLAC, et je prie MM. L. SOLA, J. BRIZON, et S. DE MAGNANVILLE de trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550412_0055

INTRODUCTION

Le terme " thixotropie " a fait son apparition en 1927 dans une publication de PETERFI.

Bien avant, cependant, en 1863, KÜHNE observant les déplacements d'un nématode à travers le muscle de la cuisse d'une grenouille suggéra que l'intérieur de la fibre musculaire possédait la propriété de se liquéfier par agitation.

Le phénomène de thixotropie est caractérisé par la diminution de la viscosité apparente d'un système sous l'action d'une agitation. Il est défini d'une façon plus précise comme une transformation réversible et isotherme sol-gel.

Ce phénomène entre dans le cadre de la rhéologie et en est l'un des aspects les plus curieux. Nous croyons utile pour une meilleure compréhension du sujet de revenir sur les données essentielles de ce domaine de la physique.

I. HISTORIQUE ET GÉNÉRALITÉS SUR LA RHÉOLOGIE

Le terme rhéologie introduit en 1927 par BINGHAM englobe les phénomènes se rapportant à l'écoulement et à la déformation de la matière. Bien que le mot soit relativement récent, la science qu'il implique est d'origine très ancienne.

Le premier rhéologiste semble être l'égyptien AMENEMHET qui vivait au milieu du XVIème siècle avant notre ère. Ses écrits nous transmettent la description d'une horloge à eau, ancêtre de nos viscosimètres à écoulement, constituée par un vase conique percé d'un trou à sa partie inférieure.

Délaissée du temps des Grecs et des Romains, la rhéologie était à l'honneur chez les Hindous. PRASASTAPADA du 3ème-4ème siècle avant notre ère remarqua l'influence de la température sur l'écoulement des liquides.

Beaucoup plus tard, au XVème siècle, Léonard de VINCI étudia l'écoulement de l'eau à travers des orifices et des tubes.

L'ère moderne ne commence réellement qu'avec l'énoncé des lois de HOOKE en 1676 et de NEWTON en 1685 définissant respectivement le solide et le liquide idéaux.

Considérons dans un liquide deux plans parallèles situés à la distance dr l'un de l'autre et en déplacement relatif l'un par rapport à l'autre; la notion de viscosité résulte de l'entraînement réciproque de ces deux plans. La force d'entraînement qui caractérise le frottement interne est fonction du gradient de vitesse dv/dr c'est-à-dire de la dérivée de la vitesse par rapport à la distance des plans.

Pour un liquide newtonien, il y a proportionnalité entre les variables force de frottement par unité de surface F et gradient de vitesse dv/dr . La constante de proportionnalité définie par la relation de Newton

$$\eta = F / \frac{dv}{dr}$$

est le coefficient de viscosité.

En 1840, POISEUILLE applique l'équation de Newton à l'écoulement d'un liquide dans un tube capillaire. Le volume V de liquide s'écoulant par seconde à travers un orifice capillaire de rayon r et de longueur l est donné par la relation :

$$V = \frac{\pi \Delta p r^4}{8 \eta l}$$

$\frac{\Delta p}{l}$ étant le gradient de pression

η le coefficient de viscosité.

Le mouvement d'une sphère dans un liquide fut étudié par STOKES en 1845. La vitesse de chute d'une sphère dont le diamètre est grand par rapport aux dimensions des molécules du milieu visqueux est donné par l'expression :

$$\omega = \frac{V(d_1 - d_2)g}{6\pi r\eta}$$

dans laquelle V est le volume de la sphère, d_1 et d_2 les densités respectives de la sphère et du liquide, g l'accélération de pesanteur, r le rayon de la sphère et η le coefficient de viscosité du liquide.

C'est en 1891 que COUETTE publia son mémoire relatif à l'équation du frottement visqueux dans le dispositif à cylindres coaxiaux. Considérons deux cylindres concentriques de rayons r_1 et r_2 aussi voisins que possible. On entraîne le cylindre extérieur à la vitesse angulaire ω , tandis que le cylindre inférieur reste fixe. L'intervalle compris entre les deux cylindres étant rempli d'un liquide de viscosité η , le moment du couple de torsion M exercé sur le cylindre interne est donné par l'expression :

$$M = 2\pi\eta\omega h \cdot \frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2}$$

h étant la hauteur de la couche liquide.

Cette expression ne tient pas compte du couple exercé sur la base inférieure du cylindre.

Quelques années plus tard, en 1906, EINSTEIN énonça la loi donnant la viscosité des suspensions très diluées de particules sphériques :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 c)$$

dans laquelle η et η_0 sont respectivement les viscosités de la suspension et du milieu de dispersion, c étant la concentration en volume de la phase dispersée.

Cette expression a été vérifiée expérimentalement par BANCELIN.

Les relations de POISEUILLE, de STOKES et de COUETTE ainsi que la mesure de la viscosité correspondant à la loi d'EINSTEIN ne s'appliquent que lorsqu'il y a proportionnalité entre la force de frottement et le gradient de vitesse. Le coefficient de viscosité défini par ces relations est indépendant du gradient de vitesse. En portant sur un graphique (Fig. 1) la valeur de la force de frottement en fonction du gradient de vitesse correspondant, on obtient pour un système qui suit la loi de Newton une droite passant par l'origine. La pente de cette droite définit la viscosité du système. Un seul point de la droite, c'est-à-dire une seule valeur du rapport $F / \frac{dv}{dr}$ suffit donc pour déterminer le coefficient de viscosité du système envisagé.

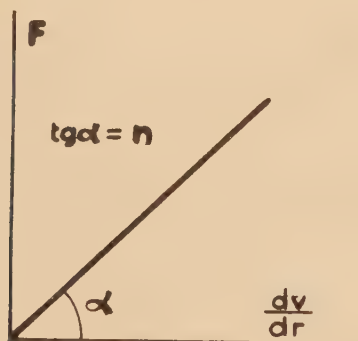


Fig. 1

Lorsqu'on accroît la concentration d'une suspension des interactions entre particules prennent naissance et la loi d'EINSTEIN ne s'applique plus. La rapport $F / \frac{dv}{dr}$ n'est plus constant, la viscosité d'un tel système n'est plus indépendante du gradient de vitesse. La représentation graphique est une droite dans le cas le plus simple (Fig. 2). L'extrapolation à gradient de vitesse nul détermine une valeur caractéristique de la force de frottement. Il est donc impossible de déterminer la viscosité d'un tel système à l'aide d'un seul point puisque pour deux points donnés M et N de la droite, les valeurs du rapport $(F) / \left(\frac{dv}{dr}\right)_M$ et $(F) / \left(\frac{dv}{dr}\right)_N$ sont différentes.

BINGHAM interprète le premier cette anomalie et modifie l'équation de NEWTON. L'expression de la viscosité selon BINGHAM est donnée par la relation :

$$\eta' = (F - f) / \frac{dv}{dr}$$

dans laquelle f représente la force minimum qu'il faut appliquer pour vaincre les frottements internes et produire l'écoulement. Cette force, appelée limite élastique, caractérise l'ensemble des propriétés élastiques et plastiques du système.

La viscosité est définie par la pente de la droite représentative : $\eta' = \text{tg } \alpha$. Afin de la différencier du coefficient de viscosité défini par la relation de NEWTON, on la nomme viscosité plastique.

BUCKINGHAM en 1921 utilisa l'équation de BINGHAM de la même manière que POISEUILLE l'avait fait pour l'équation de NEWTON. Il arriva ainsi à l'équation de l'écoulement d'un fluide élastique et plastique à travers le tube capillaire.

REINER en 1927, puis en 1930, interpréta l'équation de BINGHAM et l'appliqua à l'écoulement d'un fluide élastique dans le viscosimètre à cylindres coaxiaux.

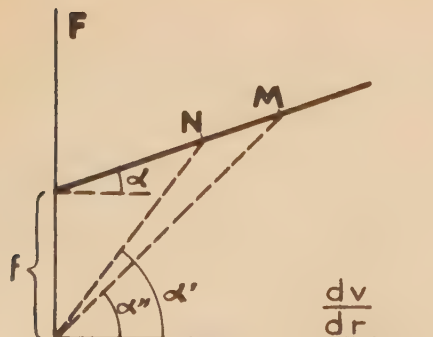


Fig. 2

Faisant suite à l'anomalie plastique, on trouve dans la littérature allemande ce que OSTWALD nomme "viscosité de structure". Bien qu'aucune définition quantitative n'en ait été donnée par son auteur, cette dénomination se rapporte aux systèmes qui ne suivent pas la loi de POISEUILLE; les variations de la viscosité seraient dues à l'existence d'une structure. Le gradient de vitesse n'est pas directement proportionnel à la force. La courbe représentative (Fig. 3, courbes A B) passe par l'origine des coordonnées (absence de limite élastique) mais est curviligne. OSTWALD et De WAELE assignent à cette représentation une équation de la forme :

$$\eta' = F^n / \frac{dv}{dr}$$

dans laquelle n est un exposant supérieur ou inférieur à l'unité suivant que la courbe est convexe ou concave. Les systèmes qui suivent cette loi sont appelés systèmes pseudo-visqueux.

Une autre divergence de la loi de POISEUILLE est représentée par les courbes B de la figure 3. HERSHEY et BULKLEY ont montré que les systèmes de ce type présentent en plus de la " viscosité de structure " d'OSWALD une limite élastique analogue à celle des systèmes obéissant à la loi de BINGHAM. L'équation qui exprime ce comportement est :

$$\eta' = \frac{(F-f)^n}{dv/dr}$$

dans laquelle n est encore un exposant caractéristique de l'allure de la courbe.

Nous nous trouvons en présence des systèmes pseudo-plastiques.

Tous les milieux considérés succinctement jusqu'à présent se comportent de façon identique lorsqu'on les soumet à l'action d'une déformation constante en fonction du temps. Pour une valeur déterminée dv/dr du gradient de vitesse il existe un état d'équilibre. Le système qui tend à retrouver son état initial exerce une force égale et opposée à l'ensemble des forces qui lui sont appliquées. La représentation de la variation de cette force en fonction du temps pour une déformation constante est une droite parallèle à l'axe du temps (Fig. 4).

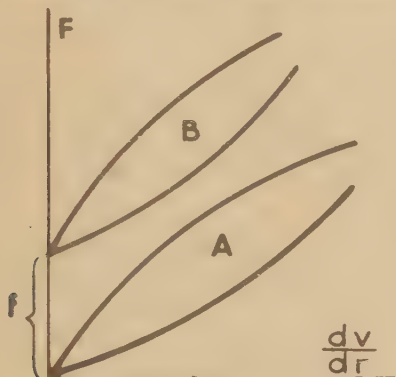


Fig. 3

Dans un article publié en 1923, SZECHVARI et SCHALEX (34) ont mis en lumière l'existence de systèmes pour lesquels l'état d'équilibre des forces n'est pas constant dans le temps. Ces auteurs remarquèrent que l'addition d'un électrolyte à un sol d'hydroxyde ferrique produisait une gélification de la masse du système. De plus, le gel obtenu présentant la propriété curieuse de se liquéfier par agitation et de reprendre son état primitif par repos. Ces observations figurent, avec celles de KUHNÉ citées précédemment, à l'origine de l'étude du phénomène de thixotropie.

L'allure de la courbe représentant la variation de la force de frottement en fonction du temps à déformation constante est donnée figure 5.

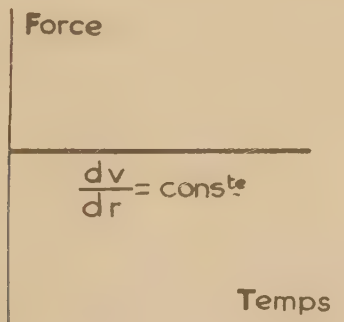


Fig. 4

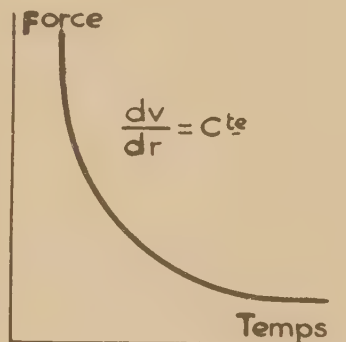


Fig. 5

II. THIXOTROPIE

1. GÉNÉRALITÉS

Ainsi que nous l'avons vu dans l'étude générale de la rhéologie, un système thixotropique est caractérisé par un accroissement de la fluidité sous l'influence de l'agitation mécanique auquel il est soumis.

On admet généralement que la transformation thixotropique implique la destruction d'une structure lors de l'agitation et le retour, avec une vitesse plus ou moins grande, à la structure primitive dès que cesse la cause destructive. S'il est vrai que l'idée de structure s'est définitivement imposée, les opinions divergent considérablement lorsqu'il s'agit d'en préciser la nature et de nombreuses hypothèses sont en présence.

HANSER (20) suppose que les particules colloïdales sont entourées par des couches du liquide formant le milieu de dispersion. Ces particules solvatées étant fortement rigides provoquent la formation d'un gel lorsqu'elles viennent en contact. L'agitation mécanique en détruisant l'enveloppe solvatée entraîne la disparition du gel.

Les particules dispersées dans un milieu donné sont soumises à différentes forces : forces d'attraction, de répulsion et de gravité.

L'attraction entre particules ne peut être causée par les forces de Van der Waals puisqu'elles n'agissent qu'à des distances n'excédant guère le diamètre d'une molécule. KALMANN et WILLSTATTER (23) prenant pour base la théorie de London ont envisagé l'existence de forces d'attraction agissant à des distances supérieures. Les forces de répulsion seraient causées par les couches diffuses d'ions qui entourent les particules. La prépondérance des forces de répulsion entraîne l'existence d'un sol stable, tandis que celle des forces d'attraction provoque la coagulation. Lorsqu'il y a équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion, les particules sont immobiles et l'on obtient un gel thixotropique. Les particules occupent des positions correspondant à une énergie potentielle minimum. Elles forment un système rigide capable de résister à une force de rupture tant que celle-ci n'entraîne pas au déplacement des particules.

Bien que l'existence des forces d'attraction n'ait pas été effectivement démontrée, cette théorie n'est applicable que dans le cas où les particules portent des charges électriques.

D'après LANGMUIR (26) l'attraction coulombienne entre les particules et les ions de charge électrique contraire donne lieu à la prédominance des forces d'attraction. Ces forces d'attraction sont équilibrées par l'action dispersante de l'agitation thermique ainsi que par la force coulombienne de répulsion existant entre les particules de même charge. L'effet résultant est tel que les particules tendent à se placer aux extrémités d'un réseau analogue à celui figuré par les atomes dans un cristal de chlorure de sodium.

Dans la théorie dite " mécanique " la structure est caractérisée par des chaînes de particules orientées dans toutes les directions de l'espace.

Ces chaînes créent ainsi un réseau qui s'étend à travers la masse entière constituée par le gel. L'application d'une force produit une déformation du réseau. Lorsque cette force est suffisamment élevée, la rupture des chaînes entraîne la destruction du gel. Cette théorie fournit une explication simple de la thixotropie : la diminution de viscosité apparente que l'on observe sous l'action d'une force de cisaillement est due à la destruction du réseau qui se reforme lors du repos du système.

En raison du grand nombre de facteurs qui interviennent (charges électriques, agitation thermique, géométrie et arrangement des particules, etc...) et de la diversité des systèmes, il ne peut être question actuellement d'une théorie unique de la thixotropie.

2. NÉCESSITÉ D'UNE MÉTHODE DE MESURE

Des considérations pratiques aussi bien que théoriques conduisent à la recherche d'une méthode de mesure. La thixotropie joue en effet un rôle important dans certaines techniques : l'industrie de la céramique en est tributaire; les boues de forage de l'industrie du pétrole ainsi que les bains de latex pour le moulage sur forme sont volontairement rendus thixotropiques; la majorité des peintures sont aussi thixotropiques.

La mesure de l'intensité du phénomène présente un intérêt primordial et les travaux de SZEGVARI que l'on peut considérer comme les premiers en date posent déjà le problème d'une étude quantitative de la thixotropie. On ne saurait dissocier le phénomène de sa méthode de mesure puisque cette dernière a été et est encore le but majeur de toute recherche sur ce sujet. C'est d'ailleurs l'évolution de la méthode de mesure qui a permis d'élargir le sens initial donné par FREUNDLICH au phénomène. Partant de la conception initiale de transformation totale et réversible sol-gel, la notion de thixotropie a été maintenant étendue à la variation réversible de la viscosité apparente. Les méthodes d'investigation basées sur cette réversibilité de la viscosité peuvent être classées de la façon suivante :

- a) - Etude de la formation de la structure en fonction du temps de repos après agitation,
- b) - Etude de la dégradation de la structure en fonction du gradient de vitesse,
- c) - Etude de la dégradation de la structure en fonction du temps pour un gradient de vitesse constant.

a) - Formation de la structure en fonction du temps.

L'étude cinétique de la transformation sol-gel a été faite à l'origine par la mesure du temps de gélification.

Le principe de la mesure consiste à liquéfier l'échantillon par agitation et à noter dans une série d'essais identiques le temps au bout duquel il ne coule plus le long des parois quand on retourne le récipient qui le contient. Cette méthode fut employée, à l'instigation de FREUNDLICH par la plupart des auteurs allemands. Elle permit à FREUNDLICH et à ses collaborateurs (7, 8, 9, 11, 12, 13, 15) de faire l'étude de différents facteurs : température, concentration, pH, grosseur des particules, pouvant influencer la transformation thixotropique de quelques systèmes. Ces diverses expériences furent effectuées sur des sols d'hydroxyde ferrique ou d'alumine, des solutions aqueuses de gélatine ou encore des suspensions aqueuses de bentonite.

Afin d'éviter l'erreur due à la manipulation par l'observateur, HAUSER et REED (21) imaginèrent un appareil permettant le renversement automatique du tube contenant l'échantillon dont on veut déterminer le temps de gélification.

BROUGHTON et SQUIRES (4) opérant sur des suspensions de bentonite conclurent que la quantité de substance utilisée ne modifiait pas la valeur du temps de prise en masse tandis que le diamètre et la forme du tube avaient une influence considérable. FREUNDLICH fait aussi état des mêmes résultats. Il montra d'autre part, en utilisant des ultra-sons, que le mode et la durée de l'agitation ne modifiaient pratiquement pas la constante de temps (14). Cependant, des résultats contradictoires de HELLER et ROEDER (22) tendent à nous prouver que le temps de gélification croît avec la durée de l'agitation.

WINCKLER (37, 38) introduisit dans l'expression du " degré de thixotropie " les quantités relatives de substances entrant dans la composition du gel. Il définit la " valeur limite thixotropique " comme étant le rapport V_1/V_2 dans lequel V_1 est le volume de fluide qui avec le volume V_2 de la substance forme, dans un tube de diamètre déterminé, un système thixotropique dont le temps de gélification soit juste de une minute. Cette valeur limite représente le nombre de centimètres cubes de liquide nécessités par lcm^3 de substance pour former un système thixotropique se gélifiant en une minute.

WINCKLER passe ainsi en revue d'influence de différents facteurs sur le degré de thixotropie.

ENGELHARDT (6) utilise la même définition de la valeur limite et l'applique à l'étude de systèmes thixotropiques à base de kaolin.

Une variante de la méthode de WINCKLER est celle de CORRENS (5). Cet auteur prend comme unité de mesure la quantité de matière qui, mise en suspension dans l'unité de volume du liquide puis agitée, ne se trouve plus à l'état liquide après un repos de une minute.

Le principe de la mesure du temps de gélification basé sur la transformation sol-gel met en lumière l'influence prépondérante du facteur temps. Il laisse cependant de côté toute la partie cinétique de la transformation thixotropique proprement dite.

Les mesures basées sur l'observation de la disparition du mouvement brownien des particules lors de la transformation sol-gel revêtent le même caractère.

FREUNDLICH avait montré, en opérant sur un viscosimètre adapté pour des mesures à gradient de vitesse constant, que la viscosité d'un système thixotropique croissait en fonction du temps qui suit l'agitation.

Reprenant cette observation, Mac MILLEN (28) constate qu'aucun essai n'avait été fait pour exprimer les propriétés thixotropiques d'un système en unités absolues. Les diverses possibilités permettant cette mesure se ramènent, d'après cet auteur, à évaluer, soit la viscosité minimum atteinte après violente agitation, soit la variation de la viscosité en fonction du temps après la fin de l'agitation.

Mac MILLEN opère à très faible gradient de vitesse au moyen du viscosimètre de Kampf modifié. Ce dernier est un appareil à cylindres coaxiaux dont le cylindre externe contenant l'échantillon à examiner est maintenu fixe tandis que le cylindre interne est entraîné par un dispositif à chute de poids. La relation qui existe entre la vitesse angulaire du cylindre interne, la viscosité de l'échantillon et le poids servant à l'entraînement est de la forme :

$$\eta = \frac{M \cdot T}{C}$$

expression dans laquelle η est la viscosité, M le poids et T le temps de chute du poids sur une distance de un mètre. La constante C de l'appareil est déterminée par étalonnage au moyen d'une huile à viscosité normale.

Mac MILLEN détermina ainsi la variation de la viscosité d'un échantillon thixotropique en fonction de la durée du repos qui suit l'agitation. Les résultats des expériences qu'il nous rapporte ont trait à l'étude des systèmes thixotropiques rencontrés dans l'industrie des peintures et vernis.

Tout en admettant la validité des résultats de Mac MILLEN, PRYCE-JONES refuse de considérer comme valeurs absolues les chiffres fournis par cet auteur. En effet, la vitesse de chute du poids et par suite la vitesse angulaire du cylindre n'est pas constante au cours d'une mesure; or, la viscosité d'un système non-newtonien dépend du gradient de vitesse. De plus, l'étalonnage à l'aide d'une huile de viscosité normale ne peut fournir qu'une constante applicable dans les mêmes conditions.

Délaissant les méthodes de détermination de la viscosité, PRYCE-JONES (29,30) appliqua le principe du temps de relaxation défini par MAXWELL et donnant la relation entre la viscosité et la vitesse du retour spontané à l'état normal.

Le thixotromètre électromagnétique utilisé par PRYCE-JONES pour tracer les courbes de temps de relaxation comporte deux cylindres coaxiaux. Le cylindre interne suspendu à un fil de torsion est maintenu, à l'aide d'un dispositif magnétique, à une déviation donnée de sa position normale. Si l'on place un liquide à l'intérieur du cylindre externe et qu'on libère le cylindre interne, il revient à sa position d'équilibre avec une vitesse inversement proportionnelle à la viscosité du liquide.

Pour un liquide newtonien, la courbe de retour (Fig. 6, courbe pointillée) est exponentielle par rapport à l'axe du temps puisque par définition la viscosité étant indépendante du gradient de vitesse, le rapport $\frac{\text{déviati on}}{\text{tg } \theta}$ est constant (l'angle θ étant formé par l'intersection de la tangente en un point à la courbe et l'axe des abscisses).

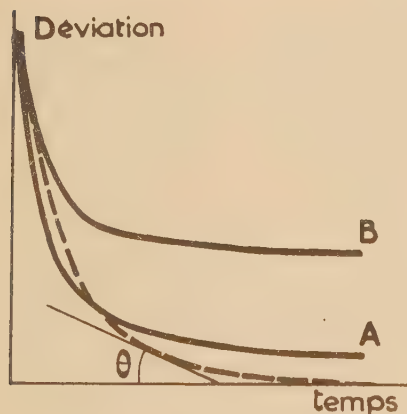


Fig. 6

Pour un système thixotropique, le cylindre ne revient pas au zéro; on constate une déviation résiduelle et la courbe de retour n'est plus exponentielle. De plus, si on laisse l'échantillon au repos pendant des temps de plus en plus longs, la vitesse angulaire pour une déviation donnée devient de plus en plus faible car la viscosité varie dans le même sens que la durée du repos (Fig. 6, courbes A et B).

Cette méthode expérimentale permet de différencier l'anomalie plastique. Un système plastique qui suit la loi de BINGHAM est caractérisé par une limite élastique indépendante du temps. Les courbes de retour de ces systèmes ne sont pas exponentielles, mais coïncident exactement quelle que soit la durée du repos initial. Les caractéristiques rhéologiques de ces systèmes

sont donc bien indépendantes du temps, tandis que l'examen des courbes de retour d'un échantillon thixotropique montre que, pour des temps de repos différents, l'accroissement de la déviation résiduelle qui caractérise la diminution de la fluidité n'est pas une fonction simple du temps.

La méthode de PRYCE-JONES fournit une analyse qualitative de la thixotropie et permet de différencier les diverses anomalies rencontrées en rhéologie.

b) Dégradation de la structure en fonction du gradient de vitesse.

Poursuivant l'étude du phénomène en vue de le mesurer en unités absolues, GOODEVE et WHITFIELD (17) ont montré que si l'on soumet un système thixotropique à un gradient de vitesse uniforme et constant, l'expression de la force résultant de l'état d'équilibre obtenu est de la forme :

$$F = \eta_0 \cdot \frac{dv}{dr} + \theta$$

dans laquelle η_0 est la viscosité résiduelle et θ une constante caractéristique de la thixotropie.

La viscosité apparente égale à $F / \frac{dv}{dr}$ devient :

$$\eta = \eta_0 + \theta \frac{dv}{dr}$$

Si l'on trace, pour différentes valeurs de dv/dr la courbe de la viscosité apparente en fonction de l'inverse du gradient de vitesse, la pente de la droite ainsi obtenue est égale au coefficient de thixotropie (Fig. 7).

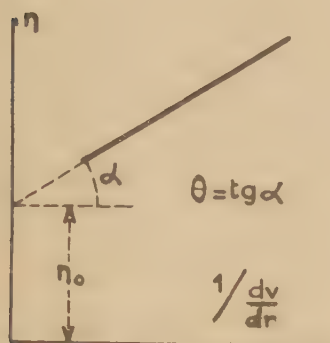


Fig. 7

L'extrapolation de cette droite à gradient de vitesse infini donne la valeur η_0 de la viscosité résiduelle qui est la valeur théorique de la viscosité après destruction totale de la structure.

La mesure de la viscosité apparente posée par GOODEVE nécessite un appareillage permettant de travailler à déformation constante. Il utilise dans ce but un viscosimètre à cônes coaxiaux. Bien qu'il puisse faire varier le gradient de vitesse en agissant sur la vitesse de rotation, GOODEVE préfère modifier la distance comprise entre les deux cônes en abaissant plus ou moins le tronc de cône interne. Le cône externe est alors entraîné à vitesse constante par un moteur synchrone. L'étalonnage de l'instrument est effectué à l'aide d'une huile à viscosité normale. La viscosité apparente des systèmes étudiés est donc définie comme la viscosité du fluide newtonien qui, pour un même gradient de vitesse, aurait donné la même valeur du couple à l'équilibre.

Pour tracer la courbe $\eta = f\left(1/\frac{dv}{dr}\right)$ GOODEVE effectue une série de mesures pour différentes valeurs du gradient de vitesse. ARNOLD (1) examinant les propriétés thixotropiques des suspensions de carbon-black résume ainsi les conditions d'application de l'expression posée par GOODEVE : le gradient de vitesse doit être uniforme et constant pendant toute la durée de la mesure et, de plus, il faut éliminer l'influence de l'histoire antérieure du système en laissant tourner l'appareil jusqu'à l'équilibre des vitesses de dégradation et de formation du gel thixotropique.

Les travaux de GREEN et de son école font suite à ceux de GOODEVE. GREEN étudie la transformation thixotropique à l'aide d'un viscosimètre rotatif et substitue à l'équation de Couette celle de Reiner et Riwlin qui fait intervenir dans l'expression du couple de torsion un terme additif caractérisant les forces élastiques et plastiques (31).

Le viscosimètre conçu par GREEN est un appareil à cylindres coaxiaux (18). Le cylindre externe est entraîné à vitesse variable tandis que le cylindre interne est suspendu à l'intérieur du premier par l'intermédiaire d'un fil de torsion. La géométrie des cylindres est telle qu'à chaque vitesse angulaire de la cuve mobile corresponde une valeur constante et uniforme du gradient de vitesse.

GREEN obtient la courbe d'écoulement d'un fluide en portant la valeur de la force de cisaillement en fonction du gradient de vitesse. La force de cisaillement est proportionnelle au couple de torsion exercé par le liquide sur le cylindre interne et se traduit par la rotation de ce dernier. GREEN met ainsi en évidence les diverses anomalies rencontrées en rhéologie.

La représentation graphique qu'il donne de la thixotropie est particulièrement caractéristique (Fig. 8). Elle se compose de deux courbes; la première dite "courbe d'aller" est obtenue en faisant croître d'une façon continue la vitesse de rotation de la cuve mobile, tandis que la seconde ou "courbe de retour" est réalisée à vitesse décroissante. Pour un gradient de vitesse donné (point V), la valeur du couple F_1 au point d'équilibre M sur la "courbe de retour" est plus faible que celle du couple F_2 au point d'équilibre N sur la courbe à vitesse croissante. L'ensemble des deux courbes porte le nom de "cycle d'hystérésis".

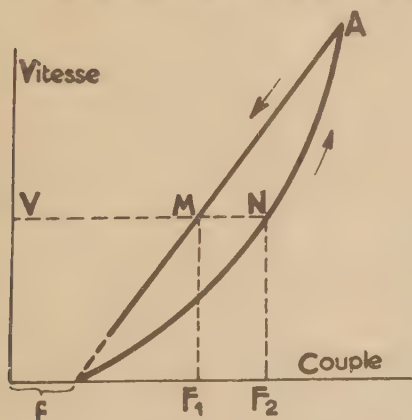


Fig. 8

Le degré de thixotropie d'un système est fonction de l'aire du cycle. Dans le cas d'un système non thixotropique, les deux courbes coïncident.

La viscosité plastique est définie par l'inverse de la pente de la droite de retour : $\eta' = (F - f) / \frac{dv}{dr}$ et la limite élastique f par l'intersection de cette droite avec l'axe des couples.

GREEN a montré que pour un système thixotropique donné, la limite élastique f était pratiquement indépendante du gradient de vitesse tandis que la viscosité plastique variait avec la valeur maximum du gradient de vitesse correspondant au point A de la boucle.

c) - Dégradation de la structure en fonction du temps à déformation constante.

Un système thixotropique est en perpétuelle évolution puisque contrairement aux autres formes de transformation sol-gel, en particulier celle des solutions aqueuses de gélatine sous l'action d'une variation de température, c'est ici le facteur temps qui intervient.

Le principe de la mesure du temps de gélification préconisé par FREUNDLICH et ses collaborateurs nécessitait une agitation violente avant chaque expérience. Cette agitation avait pour but de dégrader la structure du gel pour amener la substance à un état de fluidité maximum. De même, dans la détermination expérimentale du "coefficient de thixotropie" GOODEVE et WHITFIELD soumettent l'échantillon à l'action d'un gradient de vitesse jusqu'à obtention d'une valeur constante du couple de torsion. Ils effectuent ainsi la dégradation de la structure thixotropique en fonction du temps mais en négligent l'étude quantitative.

ROSSI (32) étudiant la thixotropie des suspensions de bentonite a montré que la déviation du cylindre interne d'un viscosimètre Couette diminuait en fonction du temps d'agitation et atteignait une valeur minimum constante pour la vitesse considérée.

Ces diverses constatations conduisent R. WELTMANN à entreprendre d'une façon quantitative l'étude cinétique de cette dégradation (35).

Les mesures furent effectuées à l'aide du viscosimètre rotatif de GREEN. La courbe donnant la variation de la viscosité plastique en fonction du temps pour un gradient de vitesse constant est logarithmique entre deux valeurs limites du temps de cisaillement. Entre ces limites, la viscosité plastique est une fonction linéaire du logarithme du temps.

WELTMANN en arrive à la définition d'un "coefficient de temps de dégradation thixotropique". Ce coefficient, indépendant du gradient de vitesse, est donné par l'expression :

$$B = - \frac{d\eta'}{dt} \cdot t'$$

dans laquelle $-\frac{d\eta'}{dt}$ représente la vitesse de dégradation de la structure et t' le temps d'agitation.

Le signe moins caractérise le passage de la viscosité d'une valeur maximum à une valeur minimum. Le coefficient B rendu indépendant de l'appareil utilisé a les mêmes dimensions qu'une viscosité et, par conséquent, s'exprime en poises.

Ce sont les résultats obtenus par cette dernière méthode qui semblent définir le sens véritable du phénomène de thixotropie. En effet, le coefficient déterminé par WELTMANN caractérise la thixotropie en unités absolues en fonction des variables viscosité et temps.

Après cette introduction assez rapide, nous ne saurions trop recommander la lecture des rares ouvrages se rapportant à cette étude. Les phénomènes rhéologiques sont amplement détaillés et référenciés dans le livre de Scott BLAIR (33). Les publications relatives à la thixotropie sont dispersées dans les différents périodiques scientifiques et le petit ouvrage de FREUNDLICH (10) donne une analyse succincte des travaux effectués jusqu'en 1935.

III. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA THIXOTROPIE

La mesure de la viscosité des liquides et des suspensions qui suivent la loi de Newton ne présente aucune difficulté. L'emploi d'un viscosimètre capillaire et l'application de la loi de Poiseuille fournissent la valeur du coefficient de viscosité. Mais la méthode capillaire ne permet l'étude de la viscosité que dans un domaine très élevé du gradient de vitesse. Ce gradient n'est d'ailleurs pas constant pour un même capillaire, mais varie depuis une valeur nulle suivant l'axe du tube jusqu'à une valeur maximum le long des parois. Ces variations n'influencent pas, comme nous l'avons vu, les résultats des mesures de la viscosité d'un liquide newtonien. Dans tous les autres cas, et particulièrement dans celui des systèmes thixotropiques, il nous faut opérer à des valeurs bien définies du gradient de vitesse. L'appareil que nous avons utilisé est conçu de façon à satisfaire à toutes ces exigences.

1. APPAREILLAGE

Le viscosimètre est représenté sur la Figure 9. Le prototype, que nous avons modifié pour l'adapter aux conditions imposées par l'étude de la thixotropie, avait été imaginé par Lecomte de Noüy.

Le viscosimètre est un appareil à cylindres coaxiaux. Le cylindre interne A, de 5 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, porte à sa partie inférieure une tige cylindro-conique en fer doux. Ce cylindre est suspendu par un fil de torsion à l'intérieur de la cuve mobile B. Le fil de torsion en acier portant le miroir F est monté sur une tête supérieure fixe C. Le cylindre mobile B est vissé sur l'axe d'entraînement terminé en forme de pointe.

Le centrage du cylindre A est réalisé à l'aide d'un dispositif magnétique. Une bobine D entoure la partie supérieure de l'axe d'entraînement. Le champ magnétique résultant provoque le centrage parfait de l'ensemble grâce aux pièces ferro-magnétiques coniques qui terminent l'axe d'entraînement et le cylindre intérieur A. Afin d'éviter l'élévation de température due à l'échauffement de la bobine, le bobinage de cette dernière est constitué par un tube de cuivre de très faible diamètre dans lequel circule un courant d'eau froide sous pression.

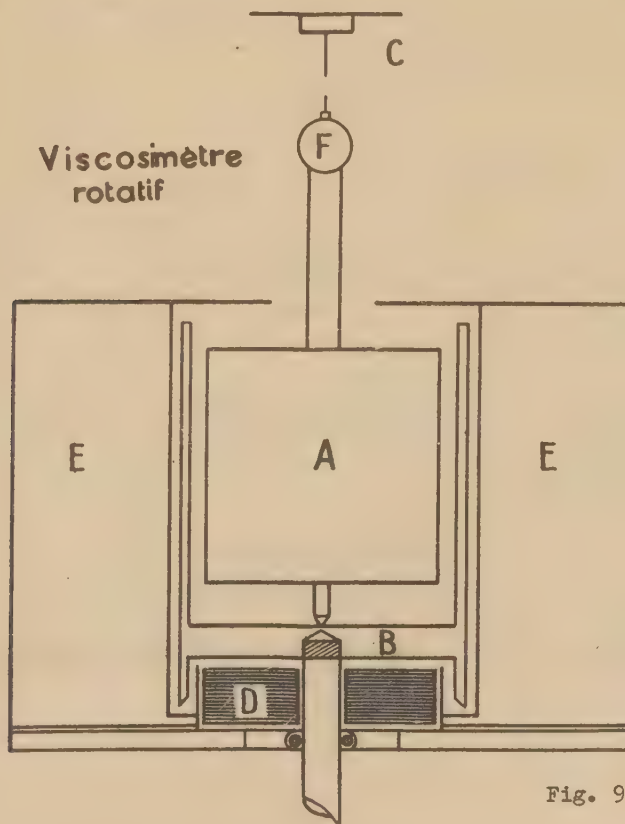
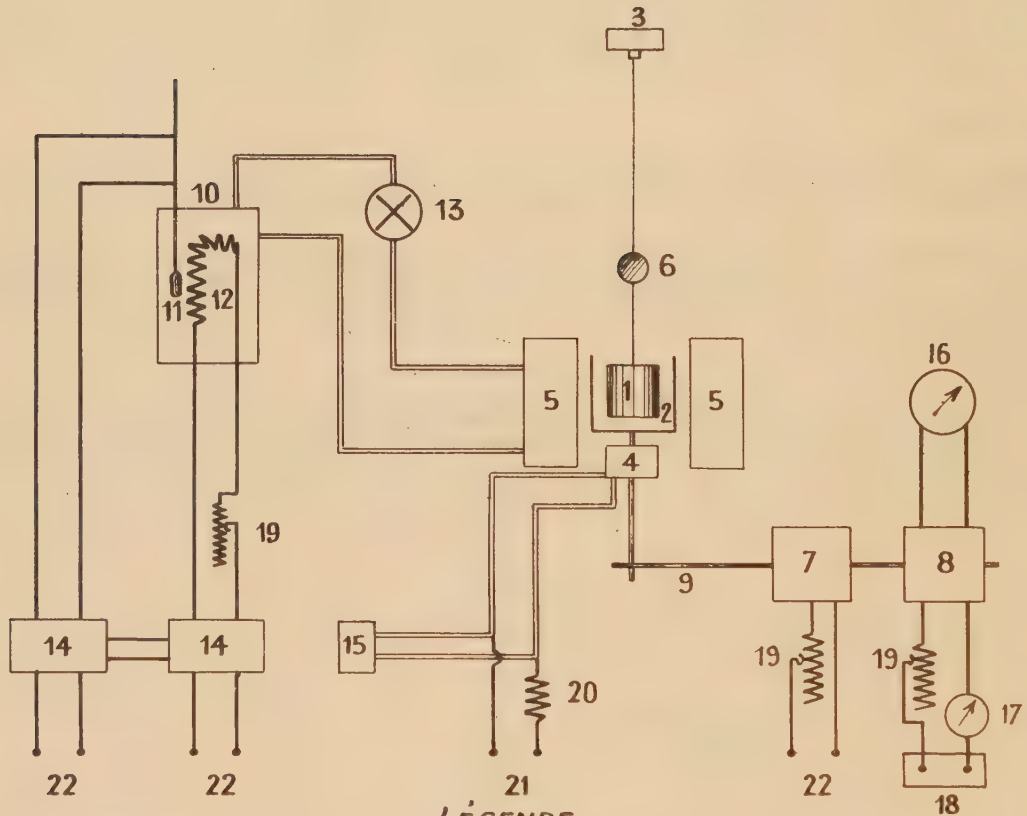


Fig. 9

DISPOSITIF SCHEMATIQUE DE MONTAGE



LÉGENDE

- | | | |
|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 Cylindre intérieur | 9 Transmission par engrenages | 17 Ampèremètre |
| 2 " extérieur | 10 Thermostat | 18 Accu |
| 3 Tête fixe | 11 Thermomètre à contact | 19 Rhéostats |
| 4 Bobine de centrage | 12 Résistance chauffante | 20 Résistances |
| 5 Jaquette thermostatique | 13 Pompe | 21 Courant d'alimentation continu |
| 6 Fil de suspension & miroir | 14 Relais | 22 " alternatif |
| 7 Moteur | 15 Circulation d'eau sous pression | |
| 8 Dynamo | 16 Voltmètre | |

Fig. 10

La cuve mobile B se compose en réalité de deux cylindres. L'un d'eux, représenté sur le schéma, est vissé sur l'axe d'entraînement. L'autre cylindre de 5,6 cm de diamètre, s'emboîte parfaitement dans le précédent; on peut ainsi l'extraire facilement pour les opérations de nettoyage et de remplissage. Le premier de ces deux cylindres comporte au-delà de la base une mince couronne plongeant dans une rigole circulaire ménagée dans le thermostat E. Cette rigole est remplie de mercure de façon à former joint étanche. L'intervalle compris entre le cylindre B et le thermostat E est rempli d'une huile de faible viscosité. Ce dispositif a pour but de faciliter la transmission de chaleur en éliminant une couche d'air isolante.

L'ensemble des deux cylindres est maintenu à température constante au moyen de la jaquette thermostatique F. L'eau qui circule dans cette jaquette thermostatique provient d'un thermostat auxiliaire (Fig. 10). Une résistance chauffante et un thermomètre à contact en liaison avec un système de relais contrôlent la température de l'eau de ce thermostat. Une pompe assure la circulation de l'eau entre la jaquette et le thermostat. Un double couvercle isolant ne permettant que le passage du fil de suspension élimine l'influence de la température ambiante. La température peut être ainsi réglée à $\pm 0,2^\circ\text{C}$. Le cylindre mobile est entraîné par un moteur de 0,05 CV. La transmission s'effectue par l'intermédiaire d'une vis sans fin. On agit sur la vitesse de rotation du moteur et par suite sur la vitesse angulaire de la cuve au moyen d'un rhéostat placé sur le circuit d'alimentation du moteur. Une boîte de vitesse permet en outre d'obtenir les faibles vitesses. Il est ainsi possible de faire varier la vitesse de 1 à 150 tours par minute d'une façon continue sans arrêter la rotation de la cuve, ce qui est absolument indispensable dans l'étude des systèmes thixotropiques. L'intervalle entre les cylindres étant très faible (0,2 cm), on peut considérer le gradient de vitesse comme constant dans toute l'épaisseur du liquide.

La lecture de l'intensité du courant débité par une dynamo couplée sur le moteur d'entraînement fournit après étalonnage préalable la valeur de la vitesse de rotation.

Un liquide étant versé dans le faible intervalle compris entre les deux cylindres et le moteur mis en marche, le couple exercé par le liquide sur le cylindre A provoque la rotation de ce dernier. Un dispositif optique permet de noter l'angle de déviation, donc de calculer la valeur du couple de torsion. Ce dispositif se compose d'une lampe dont on retrouve l'image du filament sur le miroir F et d'une règle graduée semi-circulaire de 120 cm de diamètre sur laquelle se déplace le spot lumineux.

Afin de ne pas dépasser une rotation de 90° du cylindre interne et ne pas sortir des limites extrêmes de la règle graduée, l'opérateur tient à sa disposition une série de fils de suspension de diamètres et de longueurs variables qui lui permettent d'étudier un domaine très étendu de viscosité.

2. EXPRESSION MATHÉMATIQUE DES CONSTANTES RHÉOLOGIQUES

Le couple de torsion résultant du frottement visqueux sur le cylindre intérieur est la somme de trois couples distincts :

- couple exercé sur la surface latérale du cylindre,
- couple exercé sur la base inférieure. LINDSLEY et FISHER (27) ont montré que cet effet n'est pas négligeable. Le couple exercé sur la base supérieure est considéré comme nul puisque les couches liquides suivent les déplacements du cylindre interne,
- couple exercé sur le cylindre constituant la pointe de centrage. Dans un but de simplification et tenant compte de la valeur relativement faible de ce couple, la portion conique est assimilée à un cylindre.

a) - Couple exercé sur la surface latérale.

Considérons la couche liquide d'épaisseur dr (Fig. 11). Plaçons-nous dans le cas d'un système plastique obéissant à la loi de Bingham.

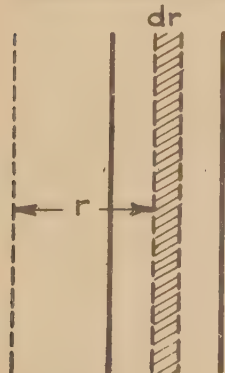


Fig. 11

En reprenant la théorie de l'écoulement de Reiner, nous appliquons la formule suivante :

$$\frac{F}{S} = f + \eta' \frac{dv}{dr} \quad (1)$$

dans laquelle $\frac{F}{S}$ est la force par unité de surface, f un facteur caractérisant les forces élastiques et plastiques, η' la viscosité plastique et $\frac{dv}{dr}$ la gradient de vitesse. Or, on a : $\frac{dv}{dr} = r \frac{d\omega}{dr}$, ω étant la vitesse angulaire;

$$F = \frac{C}{r} \quad C, \text{ étant le couple et } r \text{ le rayon de la couche } dr ;$$

$$S = 2 \pi r h, \quad h \text{ étant la hauteur du cylindre interne.}$$

En portant ces différentes valeurs dans l'équation (1), nous arrivons à :

$$d\omega = \frac{C_1}{2\pi\eta'r^3h} dr - \frac{f}{\eta'r} dr$$

$$\omega = \frac{C_1}{2\pi\eta'h} \int \frac{dr}{r^3} - \frac{f}{\eta'} \int \frac{dr}{r}$$

Par intégration de :

il vient :

$$\omega = -\frac{C_1}{4\pi r^2\eta'h} - \frac{f}{\eta'} \log r + A \quad (2)$$

La constante d'intégration se déduit du fait que $\omega=0$ pour $r = R_I$, rayon du cylindre interne, d'où :

$$A = \frac{C_1}{4\pi\eta'h R_I^2} + \frac{f}{\eta'} \log R_I \quad (3)$$

En portant (3) dans (2) :

$$\omega = \frac{C_1}{4\pi h\eta'} \left(\frac{1}{R_I^2} - \frac{1}{r^2} \right) - \frac{f}{\eta'} \log \frac{r}{R_I} \quad (4)$$

pour $r = R_E$ rayon du cylindre externe, on a : $\omega = \Omega$, Ω étant la vitesse de rotation angulaire du cylindre externe et l'expression du couple devient :

$$C_1 = \left[\frac{4\pi h R_E^2 \cdot R_I^2}{(R_E^2 - R_I^2)} \right] \left[\eta' \Omega + f \log \frac{R_E}{R_I} \right] \quad (5)$$

b) - Couple exercé sur la base inférieure.

Soit dr un élément liquide en forme de couronne, Ω étant la vitesse angulaire de rotation et la hauteur de la couche liquide (Fig. 12).

En appliquant l'hypothèse de Reiner : $\frac{dF}{dS} = \tau + \eta' \frac{dv}{dh}$

dans laquelle $V = \Omega \cdot r$ et $dS = 2\pi r \cdot dr$ il vient :

$$dF = 2\pi f r \cdot dr + \eta' \frac{2\pi\Omega}{h_1} r^2 \cdot dr$$

Or, nous avons pour le couple C_2 : $C_2 = \int_0^{R_I} r \cdot dF$



Fig. 12

Soit en intégrant :

$$C_2 = \frac{2\pi f R_I^3}{3} + \frac{\pi \eta' \Omega R_I^4}{2 h_1} \quad (6)$$

c) - Couple exercé sur la tige de centrage.

En supposant que le gradient de vitesse existant entre les faces latérales est identique à celui qui existe à la surface de la pointe de centrage, on peut déduire la valeur du couple en substituant ρ à R_I dans l'expression C_1 (équation 5). Nous avons ainsi :

$$(7) \quad C_3 = \left[\frac{4\pi h_1 R_E^2 \cdot \rho^2}{R_E^2 - \rho^2} \right] \left[\eta' \Omega + f \log \frac{R_E}{\rho} \right]$$

étant le rayon du cylindre formant la tige de centrage.

En raison des restrictions établies précédemment au sujet du gradient de vitesse et de la partie conique de la tige, cette valeur du couple ne représente qu'une valeur approchée du couple réel.

Dans le but de simplifier la formule finale nous nous sommes proposés de comparer les couples C_2 et C_3 au couple principal C_1 . En se plaçant dans le cas d'un liquide obéissant à la loi de Newton, les différents couples ont pour expression :

$$C_1 = \frac{4\pi h \eta' \Omega R_E^2 \cdot R_I^2}{R_E^2 - R_I^2}$$

$$C_2 = \frac{\pi \eta' \Omega R_I^4}{2 h_1}$$

$$C_3 = \frac{4\pi h_1 \eta' \Omega R_E^2 \rho^2}{R_E^2 - \rho^2}$$

Les dimensions des cylindres constituant le viscosimètre étant :

$$\begin{aligned} R_E &= 2,8 \text{ cm} ; & R_I &= 2,5 \text{ cm} \\ h &= 5 \text{ cm} & h_I &= 1,3 \text{ cm} \\ \rho &= 0,5 \text{ cm} \end{aligned}$$

nous arrivons à :

$$\frac{C_4}{C_2} = 40 \quad \text{et} \quad \frac{C_4}{C_3} = 460$$

Nous pouvons donc négliger le couple exercé par le liquide sur la pointe de centrage. Le couple total est alors représenté par l'expression suivante :

$$C = \frac{4 \pi h \eta' R_E^2 \cdot R_I^2}{R_E^2 - R_I^2} + \frac{\pi \eta' \Omega R_I^4}{2 h_I} + \frac{4 \pi h f R_E^2 \cdot R_I^2}{R_E^2 - R_I^2} \log \frac{R_E}{R_I} + \frac{2 \pi f R_I^3}{3} \quad (8)$$

La valeur totale du couple obtenue par l'expérience est égale au produit du module de torsion du fil par l'angle de rotation du cylindre.

La viscosité plastique est donnée par la relation :

$$\eta' = \frac{C - C'}{\Omega} \cdot \frac{1}{\frac{4 \pi h R_E^2 \cdot R_I^2}{R_E^2 - R_I^2} + \frac{\pi R_I^4}{2 h_I}} \quad (9)$$

dans laquelle

$$C' = \frac{4 \pi f h R_E^2 \cdot R_I^2}{R_E^2 - R_I^2} \log \frac{R_E}{R_I} + \frac{2 \pi f R_I^3}{3} \quad (10)$$

est le couple indépendant de la vitesse et dû aux forces élastiques et plastiques.

En remplaçant la vitesse de rotation angulaire par la vitesse en tours par minute, nous arrivons finalement à :

$$\eta' = \frac{(C - C') K'}{V} \quad (11)$$

expression dans laquelle

η' est la viscosité plastique en poises

C est le couple total

C caractérise les forces plastiques; pratiquement on obtient ce couple en extrapolant à vitesse nulle la courbe représentant les variations du couple total en fonction du gradient de vitesse. Pour un liquide newtonien C' est nul et la courbe passe par l'origine des coordonnées.

K' est une constante de l'instrument égale à $483 \cdot 10^{-5}$ C.G.S.

A partir de C' nous définissons la limite élastique f :

$$f = C' \cdot \frac{(R_E^2 - R_I^2) + 3}{4 \pi h R_E^2 \cdot R_I^2 \cdot \log \frac{R_E}{R_I} + 2 \pi R_I^3} \quad (12)$$

soit la relation : $f = C' \cdot K''$ dynes par cm^2 (12) dans laquelle C' est défini par extrapolation et $K'' = 154,4 \cdot 10^{-5}$ C.G.S. est une constante de l'appareil.

Expression pratique du couple total.-

Ainsi que nous l'avons vu, la valeur du couple total est fonction du module de torsion k du fil et de l'angle de rotation θ du cylindre interne :

$$C = k \cdot \theta$$

Pour établir le module k, nous avons fait osciller le cylindre intérieur dans l'air autour de son axe. La période de ce pendule de torsion est :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{I}{k}}$$

T étant la période, I le moment d'inertie du cylindre et k le module du fil.

Si nous ajoutons au système une surcharge de moment d'inertie connu i , nous obtenons un système pendulaire de période :

$$T' = 2\pi \sqrt{\frac{I+i}{k}}$$

A partir de ces deux expressions, il est facile d'obtenir le module cherché :

$$k = \frac{4\pi^2 i}{T'^2 - T^2} \quad (13)$$

Les valeurs T' et T de la période du système pendulaire avec ou sans surcharge sont déterminées expérimentalement. Connaissant le moment d'inertie i de la surcharge, le module de torsion k de chacun des fils de suspension se détermine aisément.

En faisant intervenir à la place de l'angle θ de rotation le nombre D de divisions de la règle graduée, on arrive à :

$$C = 835.k.D.10^{-5} \text{ C.G.S.} \quad (14)$$

La valeur de D est donnée par le déplacement du spot lumineux sur la règle graduée.

3. COEFFICIENT DE DÉGRADATION THIXOTROPIQUE

Les premiers travaux sur la thixotropie ont fait ressortir l'influence du paramètre temps. Un système thixotropique ne saurait être étudié sans que l'on tienne compte de son "histoire antérieure", c'est-à-dire des divers traitements qu'il a subis. On conçoit que deux systèmes thixotropiques identiques quant à la composition ne peuvent donner les mêmes résultats si l'un a été soumis à une agitation violente, tandis que l'autre est resté au repos.

Afin de mettre en évidence l'influence des conditions expérimentales nous avons repris comme méthode d'investigation la formation des cycles d'hystérésis donnée par GREEN (18).

Voici la marche d'une expérience.

Après avoir réglé le thermomètre à contact à la température voulue, le spot lumineux est amené au zéro de la règle graduée en agissant sur la tête supérieure qui supporte le cylindre interne. Le contact assurant le centrage est établi. La substance est ensuite versée dans l'intervalle compris entre les deux cylindres et l'on recouvre la cuve de son couvercle isolant. La substance est alors laissée au repos pour assurer une température uniforme. Ce temps de repos peut varier d'une expérience à l'autre, mais n'est cependant jamais inférieur à dix minutes.

Passé ce temps, le moteur est mis en marche à sa vitesse la plus faible; le cylindre interne est soumis à une série d'oscillations initiales qui faussent quelque peu les premiers résultats. En agissant sur la boîte de vitesse et le rhéostat d'alimentation du moteur, on fait croître progressivement la vitesse jusqu'à sa valeur maximum. A chaque valeur de la vitesse correspond une déviation du spot lumineux. Ces valeurs sont notées et les points obtenus permettent de tracer la courbe "aller" du cycle d'hystérésis. La courbe "retour" est obtenue dans les mêmes conditions en faisant décroître progressivement la vitesse à partir de sa valeur maximum. Les premières expériences que nous rapportons ont été effectuées avec une suspension aqueuse de bentonite à 7% à la température de 27°C (24). La représentation graphique du comportement d'un système thixotropique dans le système de coordonnées vitesse-couple en opérant à vitesse croissante permet de dégager trois caractéristiques bien distinctes :

- l'aire du cycle d'hystérésis qui, toutes choses égales d'ailleurs, est fonction de la thixotropie,
- la viscosité plastique qui est donnée par la pente de la courbe de retour,
- la limite élastique dynamique qui est représentée par la valeur du couple obtenu par extrapolation à vitesse nulle de la courbe de retour.

En faisant varier les conditions expérimentales, nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1.- Nous retrouvons les observations de GREEN et WELTMANN (19) relatives à la variation de la vitesse maximum. L'aire du cycle, la viscosité plastique et la limite élastique diffèrent suivant la vitesse maximum.

2.- En opérant à une vitesse maximum identique pour une même durée du repos préalable de la substance, il nous a paru intéressant de décrire le cycle en des temps différents ou, en d'autres termes, de faire varier l'accélération angulaire positive puis négative de la cuve (Fig. 13). Pour un temps de repos initial de 10 minutes, nous avons tracé les cycles A, B et C. Le cycle A a été décrit en 1min58sec, le cycle B en 4 min et le cycle C en 27min 15sec. Nous remarquons que l'aire des différents cycles est pratiquement indépendante de l'accélération angulaire tandis que la viscosité plastique croît en fonction de l'accélération et que la limite élastique dynamique varie en sens inverse.

3.- La vitesse maximum et l'accélération angulaire étant maintenues constantes, nous avons fait varier la durée du repos précédent la mesure. Ce temps de repos préalable est de 10 minutes dans le cas du cycle B et de 18 heures pour le cycle D.

L'allure des cycles est absolument différente. Nous voyons sur le cycle D que la courbe " aller " est approximativement parallèle à l'axe des vitesses. La valeur initiale du couple comparée à celle du cycle B est beaucoup plus élevée. L'augmentation du couple qui dans un système normal suit l'accroissement de la vitesse est compensée par la dégradation de la structure thixotropique, cette dégradation étant d'ailleurs de plus en plus forte au fur et à mesure de l'accroissement du gradient de vitesse. La limite élastique dynamique comme l'aire de la boucle varie dans le même sens que la durée du repos.

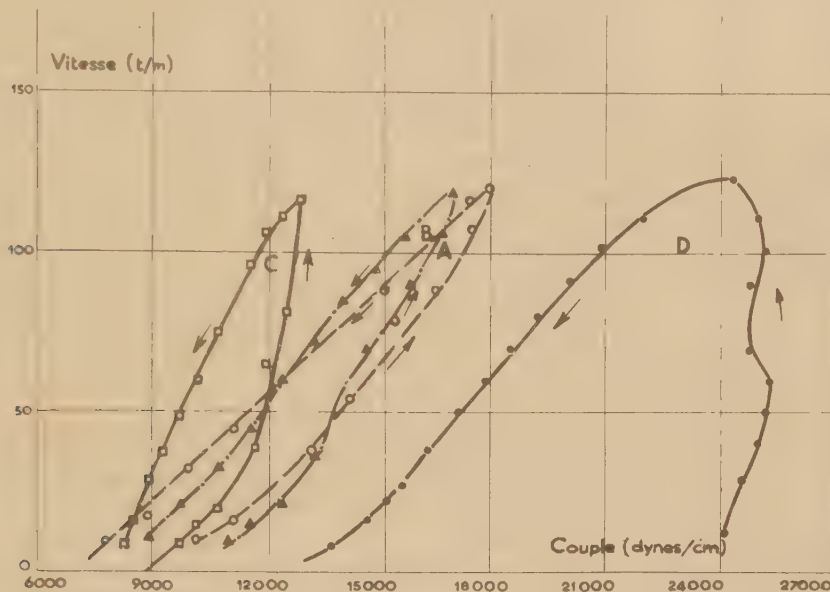


Fig. 13

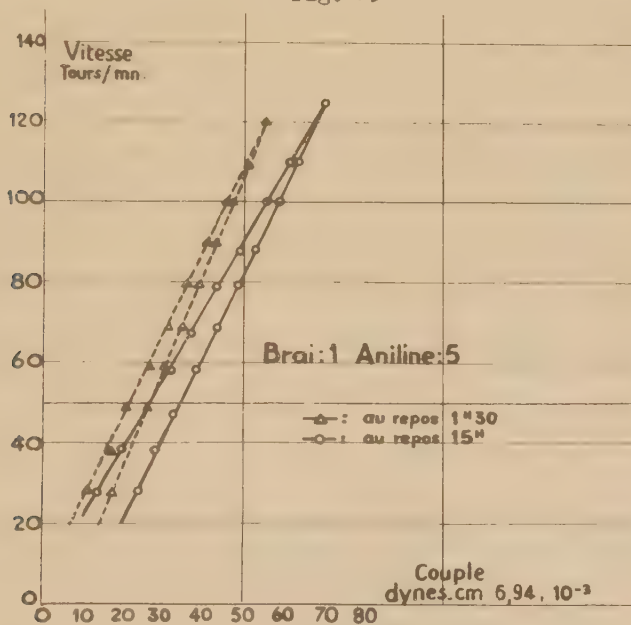


Fig. 14

Une série d'essais identiques fut effectuée sur quelques solutions de goudron et brai de houille (25). Les dilutions de goudrons par le benzène s'écartent de l'état newtonien et présentent dans le domaine de coagulation les caractéristiques propres aux systèmes plastiques. Les solvants aromatiques polaires donnent avec ces deux substances des solutions parfaitement newtoniennes. Cependant, les solutions diluées de brai de houille dans l'aniline font exception et donnent des cycles d'hystérésis qui caractérisent la thixotropie. L'influence du temps de repos y est nettement mise en évidence (Fig. 14).

Les mesures comparatives n'ont une signification que pour des conditions expérimentales identiques. C'est dire que dans la description du cycle d'hystérésis non seulement la température doit être constante mais il faut encore que la durée du repos préalable, l'accélération angulaire et la vitesse maximum le soient aussi. Tous ces paramètres agissant de façon complexe, il semble difficile à l'aide de cette représentation de donner une mesure quantitative absolue de la thixotropie.

Nous avons pu voir qu'un système thixotropique soumis à un gradient de vitesse constant atteignait un état d'équilibre résultant de l'égalité des vitesses de dégradation et de formation de la structure thixotropique. Cet état d'équilibre est représenté par le point N sur la figure 15.

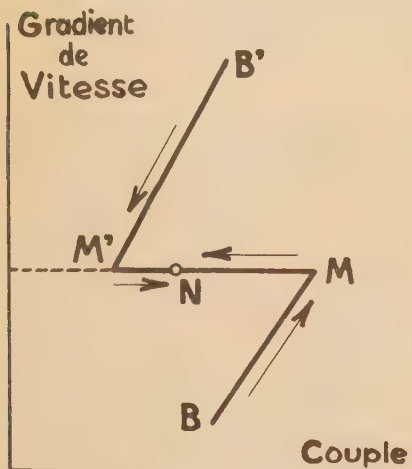


Fig. 15

Deux moyens s'offrent à nous pour atteindre cet état d'équilibre. En soumettant tout d'abord le système à un gradient de vitesse croissant à partir d'une valeur infiniment petite nous décrivons la branche BM. Le point M représente la valeur maximum du couple pour le gradient de vitesse constant v que nous avons fixé; cette valeur est fonction de l'histoire antérieure du système et de l'accélération angulaire de la cuve mobile du viscosimètre. A partir de M nous suivons la branche MN jusqu'au point d'équilibre N.

Si maintenant nous partons d'un état infiniment dégradé et que nous faisons décroître le gradient de vitesse d'une valeur infiniment grande à la valeur finie v nous décrivons la branche B'M'. Le point M' correspond à la valeur maximum du couple pour le gradient considéré v . Cette valeur minimum est fonction de l'état antérieur infiniment dégradé ainsi que de l'accélération angulaire de la cuve le long de B'M'. L'état d'équilibre figuré par N est atteint à gradient de vitesse constant suivant la droite M'N parcourue en fonction du temps.

Les deux segments M'N et MN représentent deux aspects de la cinétique thixotropique. Le premier M'N correspond à la formation de la structure à partir d'un état trop dégradé tandis que le second segment MN correspond à la dégradation de la structure à partir d'un état fortement gélifié. Les points M et M' sont fixés arbitrairement et dépendent des conditions expérimentales.

L'obtention d'un état infiniment dégradé impliquant un gradient de vitesse infini est impossible à réaliser pratiquement et nous avons préféré étudier la cinétique de transformation thixotropique le long du segment MN. Nous sommes ainsi conduits à étudier expérimentalement la diminution de la viscosité plastique d'un système thixotropique soumis à une déformation constante.

A cet effet, la substance est versée dans la cuve viscosimétrique. La température est maintenue constante et la durée du repos préalable est soigneusement contrôlée. La cuve est ensuite entraînée à une vitesse de rotation constante. Un chronomètre déclenché au moment de la mise en marche du moteur permet de suivre la diminution de la déviation du cylindre interne en fonction du temps d'agitation. Par suite de l'oscillation initiale du cylindre et du fait que le moteur n'atteint pas instantanément en vitesse de régime la première lecture n'est effectuée qu'au bout d'une dizaine de secondes. Pendant ce court laps de temps, nous parcourons la branche de courbe BM de la figure 15; la première lecture correspond au point M. A partir du point M et pour un gradient de vitesse constant la courbe représentant la variation du couple ou la déviation du spot lumineux en fonction du temps de cisaillement a une allure exponentielle (Fig. 16). Sur cette courbe la valeur asymptotique vers laquelle tend le couple pour un temps d'agitation infini équivaut à la valeur d'équilibre au point N de la figure 15.

En portant en abscisses le logarithme du temps et en ordonnées la déviation du cylindre, nous obtenons, ainsi que l'avait constaté WELTMANN (35) une courbe qui présente une partie rectiligne (Fig. 17).

L'équation de cette partie rectiligne est de la forme :

$$\log t = \log A - \frac{C}{B} \quad (15)$$

expression dans laquelle t est le temps de cisaillement, C le couple, A et B étant deux constantes. Cette expression n'a de sens que pour la portion rectiligne. La droite elle-même n'a aucune signification physique puisque son extrapolation à temps nul donnerait un couple infini et l'extrapolation à temps infini un couple négatif.

La viscosité plastique η du système étant directement proportionnelle au couple C , la partie exponentielle de la courbe de la figure 16 est donnée par :

$$t = A \cdot e^{-\frac{\eta}{B}} \quad (16)$$

La constante B qui a les mêmes dimensions qu'une viscosité est évaluée en poises, et nous l'appellerons " coefficient de dégradation thixotropique " puisqu'il correspond à une diminution de la viscosité plastique.

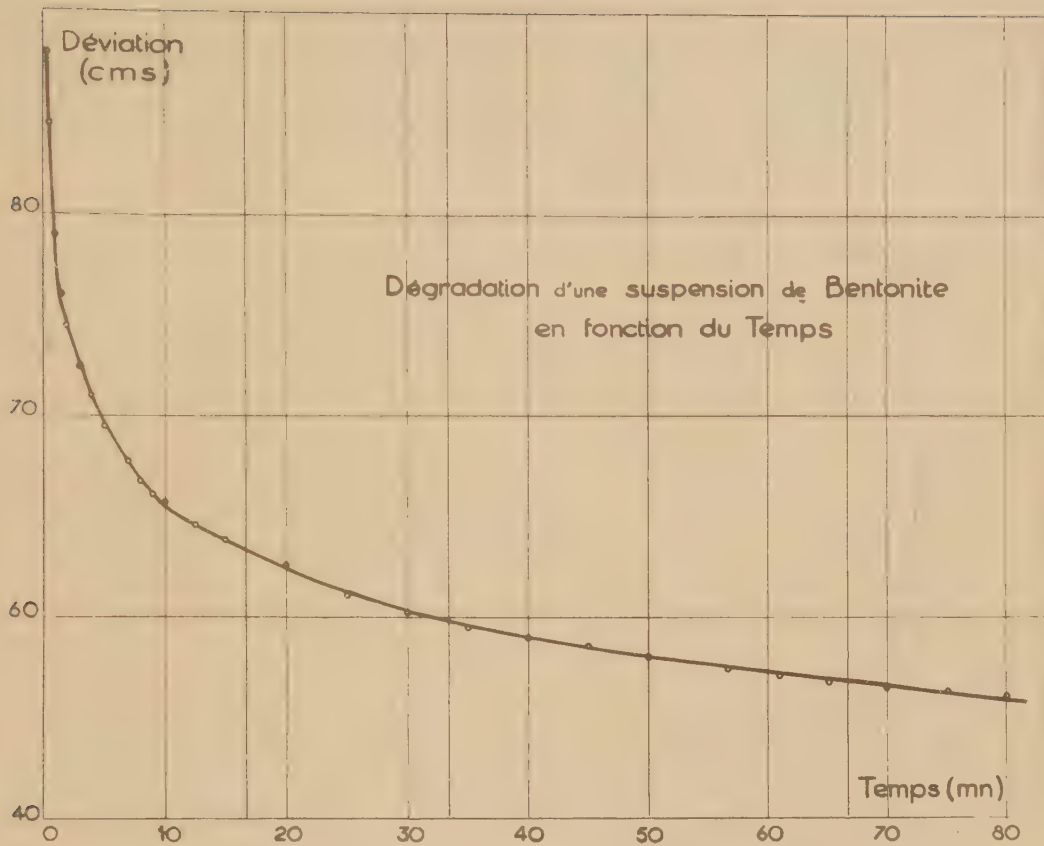


Fig. 16

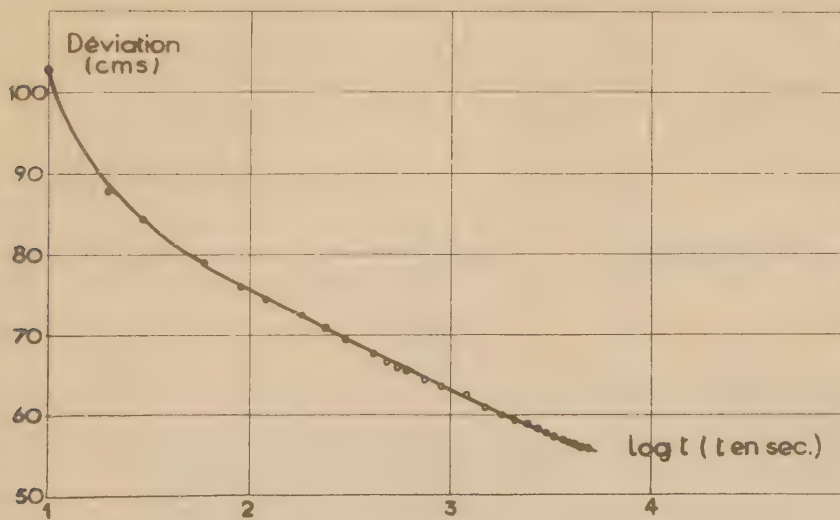


Fig. 17

Comment varie ce coefficient en fonction de la déformation ?

Une suspension aqueuse de bentonite à 6% est laissée au repos pendant 30 minutes dans la cuve viscosimétrique à la température de 25°C. On décrit ensuite la courbe de dégradation du système en fonction du temps pour une vitesse de rotation de la cuve 85 tours par minute. Cette expérience est répétée dans les mêmes conditions pour des vitesses de 50 et 30 tours par minute. Les courbes donnant la déviation du cylindre interne en fonction du temps sont représentées sur la figure 18. En portant le logarithme du temps, nous remarquons que dans le domaine d'application de la relation logarithmique définissant le coefficient de dégradation thixotropique, les droites obtenues sont parallèles. Afin de nous rendre indépendants des constantes de l'appareil, nous avons substitué la viscosité plastique à la déviation du cylindre interne (Fig. 19). Le coefficient de dégradation thixotropique, pente de la droite $\eta' = f(\log t)$, est identique pour chacune des courbes. Ce coefficient est donc indépendant du gradient de vitesse auquel est effectué l'expérience.

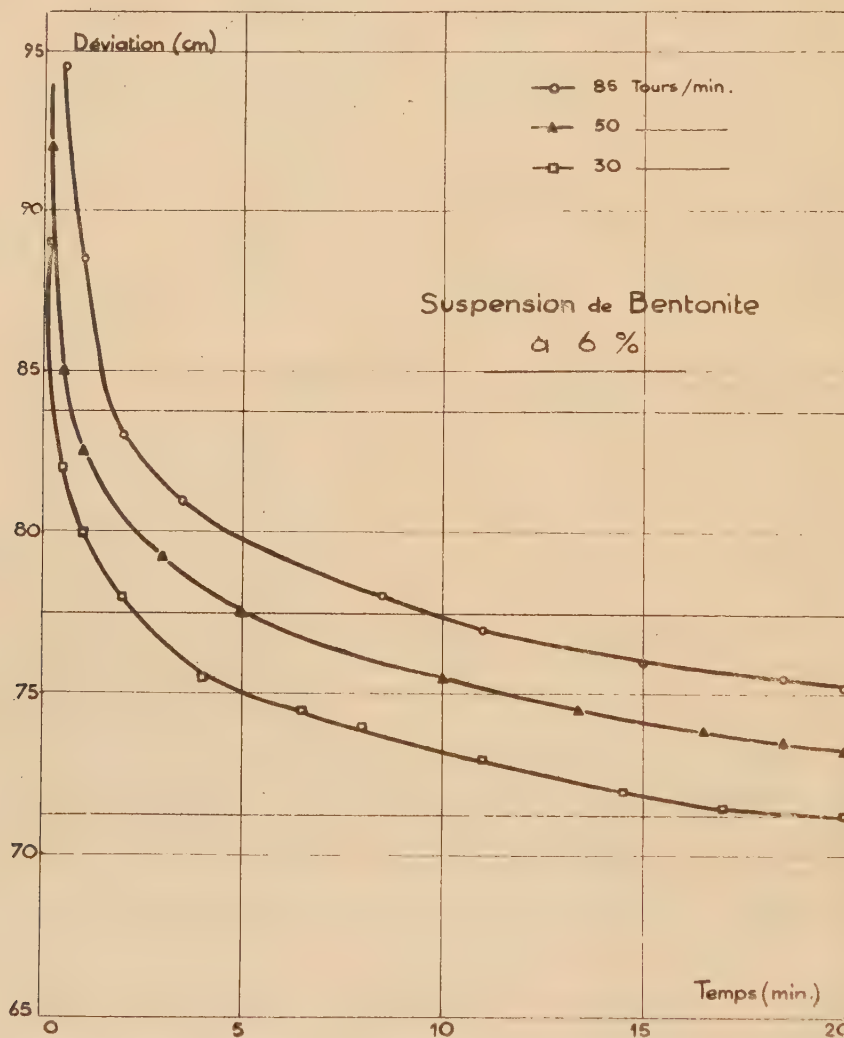


Fig. 18

Quelle est l'influence de l'histoire antérieure du système sur ce coefficient ?

Nous avons simplifié cette notion d'histoire antérieure en ne considérant que le temps de repos qui s'est écoulé depuis une agitation assez violente toujours de même intensité.

Les mêmes expériences que précédemment furent répétées sur une suspension de bentonite à 5%. Les mesures furent effectuées à vitesse angulaire constante et identique dans chaque expérience pour des temps de repos préalable respectifs de 10 minutes et de 24 heures. Les droites représentant la variation de la viscosité plastique en fonction du logarithme du temps ne sont plus parallèles (Fig. 20). Le coefficient de dégradation thixotropique d'une même substance est une fonction complexe de l'histoire antérieure du système ainsi que le laissaient prévoir les résultats obtenus dans l'étude des cycles d'hystérésis.

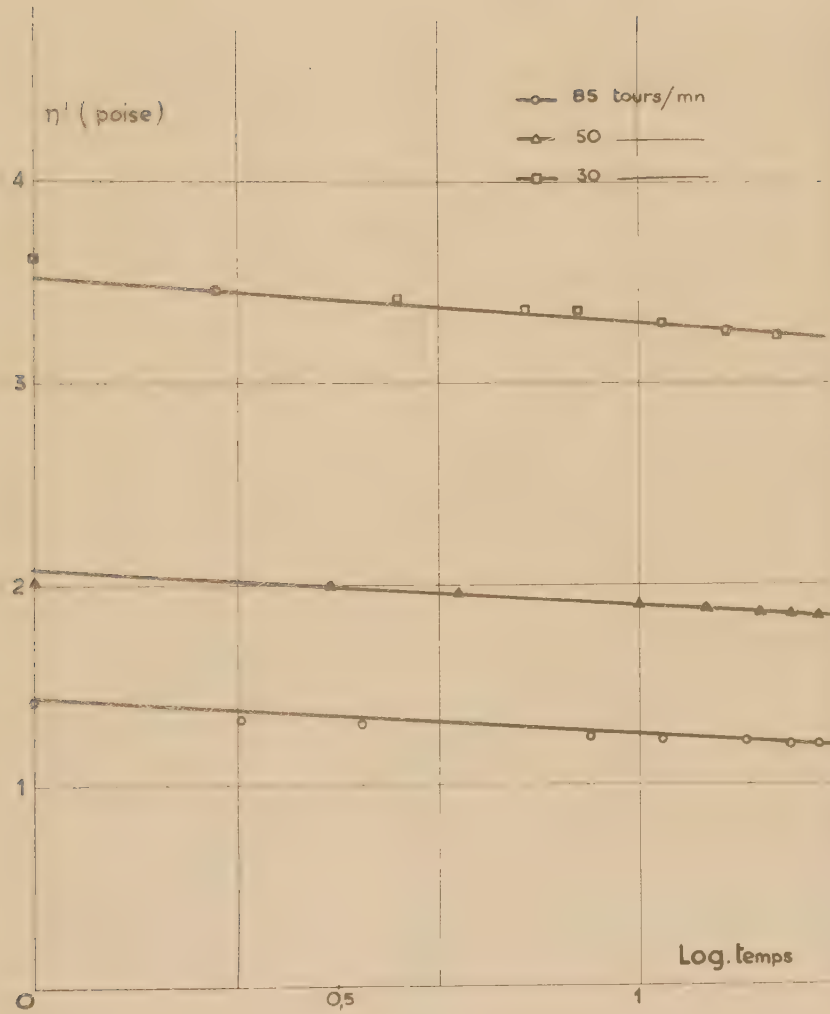


Fig. 19

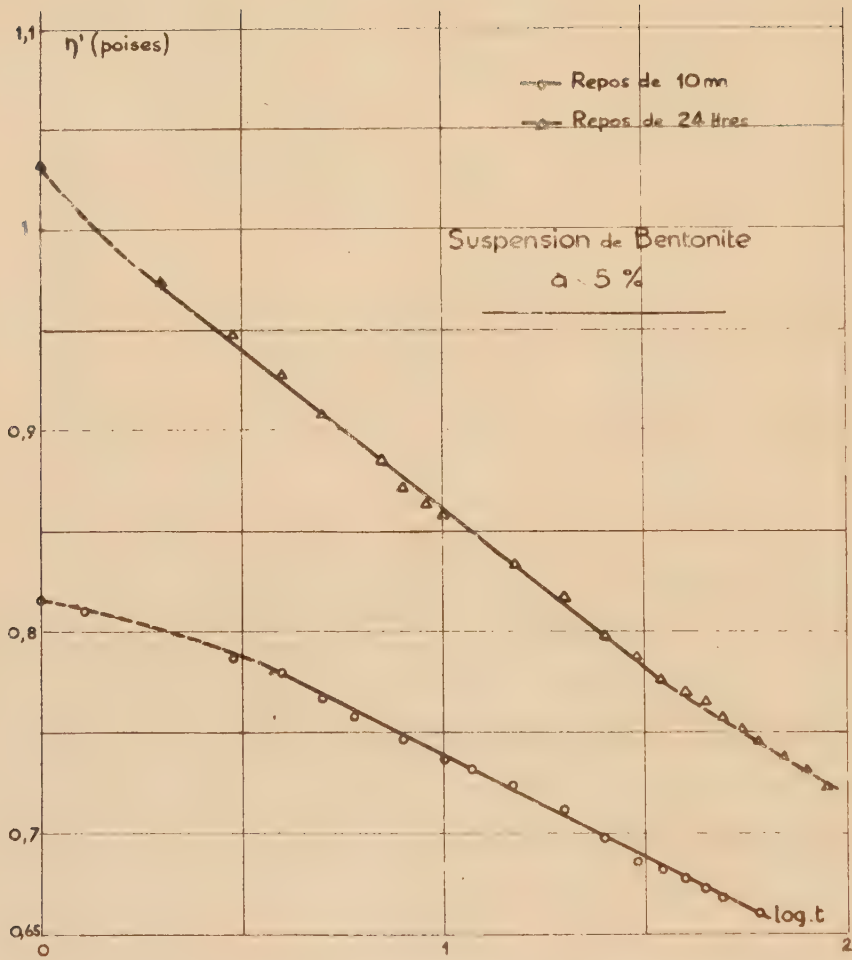


Fig. 20

4. DÉFINITION RHÉOLOGIQUE D'UN SYSTÈME THIXOTROPIQUE

Reprenons l'une quelconque des expériences précédentes. Après la dégradation de la structure, dès que la partie asymptotique de la courbe est atteinte, faisons décroître progressivement la vitesse jusqu'à sa valeur la plus faible. Cette seconde expérience est équivalente à la description de la courbe " retour " dans le cycle d'hystérésis.

En portant sur un graphique la déviation du cylindre interne correspondant à chaque vitesse de rotation de la courbe, nous obtenons la courbe rhéologique du système thixotropique considéré. Les courbes de la figure 21 se rapportent à la suspension aqueuse de bentonite à 6% dont nous avons étudié la variation du coefficient de déviation en fonction de la déformation.

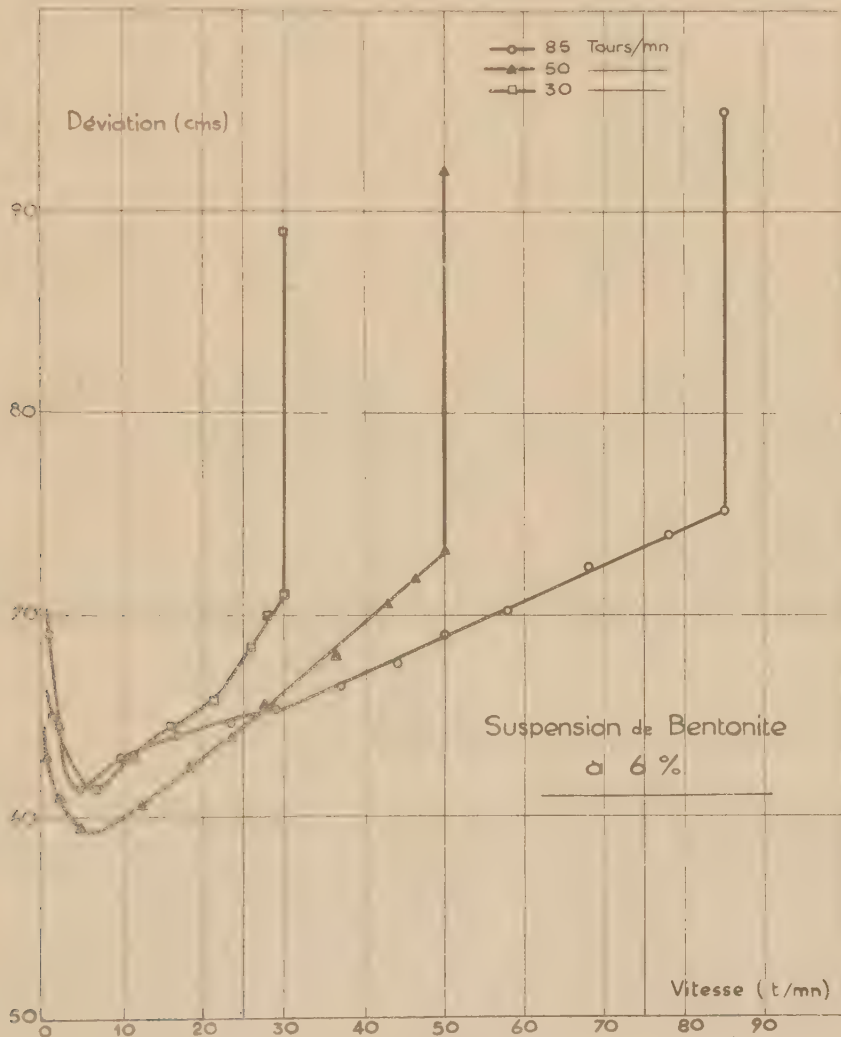


Fig. 21

La partie verticale de chaque courbe caractérise la dégradation de la structure thixotropique en fonction du temps à vitesse constante. L'interprétation graphique et mathématique des données expérimentales de cette dégradation permet de définir le coefficient thixotropique négatif B.

La seconde portion de la courbe est une droite dont le coefficient angulaire représente la viscosité plastique du système. Pour les faibles valeurs de la vitesse on remarque une anomalie. L'équilibre qui existe entre les vitesses de dégradation et de formation de la structure thixotropique a tendance à se déplacer. Jusqu'au point représentant un minimum de la courbe, la vitesse de dégradation est supérieure à la vitesse de formation. Passé ce point, la vitesse de formation de la structure l'emporte et les valeurs du couple croissent au fur et à mesure que diminue le gradient de vitesse. Seule la partie linéaire de la courbe à gradient de vitesse variable est utilisée dans le calcul de la viscosité plastique. La limite élastique dynamique est fournie par l'intersection sur l'axe du couple de la droite précédente extrapolée à vitesse nulle.

Les valeurs de ces coefficients obtenus avec la suspension de bentonite à 6% pour différentes vitesses angulaires de la cuve sont données dans le tableau I :

TABLEAU I

Bentonite 6 %			
Temp. : 25° C		Repos initial : 30 min.	
Vitesse de rotation	B poises	η' poises	f dynes/cm
85 T/min.	0,20	0,24	25,85
50 T/min.	0,19	0,56	23,40
30 T/min.	0,22	0,78	24,30

Nous retrouvons concrétisées sur ce tableau les observations faites précédemment :

- le coefficient thixotropique négatif est indépendant du gradient de vitesse de dégradation lorsque le temps de repos est constant, c'est-à-dire lorsqu'on identifie pour chaque mesure l'histoire antérieure de la substance;
- la viscosité plastique est fonction de la vitesse maximum tandis que la limite élastique dynamique en est indépendante.

En nous fixant comme paramètres, en dehors de la température, une valeur constante de la durée du repos préalable et du gradient de vitesse pour lequel s'effectue la dégradation, nous pouvons définir avec cette méthode de mesure la thixotropie, la viscosité et la limite élastique dynamique d'un système déterminé.

5. COEFFICIENT DE RIGIDITÉ THIXOTROPIQUE

La définition du coefficient de dégradation nécessite un appareillage complexe dont ne dispose aucun laboratoire industriel. Dans un but de simplification, nous avons repris l'étude de la thixotropie en considérant la processus inverse de celui de la mesure précédente. Nous nous proposons de suivre la formation de la structure thixotropique en fonction du temps. Le principe de cette méthode présente une certaine analogie avec la détermination du temps de gélification de Freundlich.

Les premières expériences furent effectuées avec le viscosimètre décrit précédemment. La substance thixotropique est versée dans la cuve du viscosimètre que nous entraînons ensuite à une vitesse de rotation constante, de façon à soumettre la substance à une agitation déterminée pendant un temps donné. Cette agitation est suivie d'une période de repos pendant laquelle le système tend à reprendre son état gélifié. Ce temps de repos écoulé, on entraîne la cuve à vitesse très faible, en tournant à la main l'axe du moteur, et l'on suit le déplacement du spot lumineux sur la règle graduée. La rigidité du gel fait équilibre au couple créé par la torsion du fil de suspension. Au fur et à mesure de la rotation de la cuve, ce couple de torsion augmente et, à un instant donné, devient supérieur à la réaction élastique du gel. Il y a alors rupture, le cylindre interne revient brusquement en arrière. C'est cette valeur du couple à la rupture que nous désignerons sous le nom de charge de rupture.

Nous avons constaté que pour un système thixotropique la charge de rupture augmentait en fonction de la durée du repos. Ceci est une caractéristique propre à la thixotropie. La viscosité du milieu n'intervient pas puisque dans un système purement visqueux le retour du cylindre est immédiat et ne diffère suivant la viscosité que par la valeur du temps de relaxation. On ne peut non plus assimiler cette charge de rupture à un module de rigidité, car ce dernier est absolument indépendant du temps.

Dans le cas de suspension très concentrée ou pour des temps de repos très élevés, il se produisait un glissement du gel le long de la surface lisse des cylindres. Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé qu'il serait utile de creuser des cannelures sur les surfaces cylindriques en regard et nous avons construit un petit appareil spécialement conçu pour la mesure industrielle de la charge de rupture.

a) - Thixotromètre statique.

L'appareil, comme le précédent, comporte deux cylindres concentriques (Fig. 22). Le cylindre extérieur mobile est entraîné à la main au moyen d'une manette qui commande un engrenage à vis sans fin. Le cylindre intérieur est suspendu à une tête fixe au moyen d'un fil d'acier. Un tambour gradué solidaire du cylindre interne par l'intermédiaire d'un couvercle assure la fermeture de la cuve et permet de suivre la rotation du cylindre. Les surfaces en regard des cylindres sont cannelées pour éviter le glissement aux parois. La distance entre les cylindres étant très faible, la rupture s'effectue ainsi dans la masse même du gel. L'ensemble des cylindres est entouré d'un thermostat. Cette enveloppe porte l'index fixe devant lequel on amène le zéro de la graduation du tambour. Un support triangulaire muni de vis calantes permet d'équilibrer l'appareil.

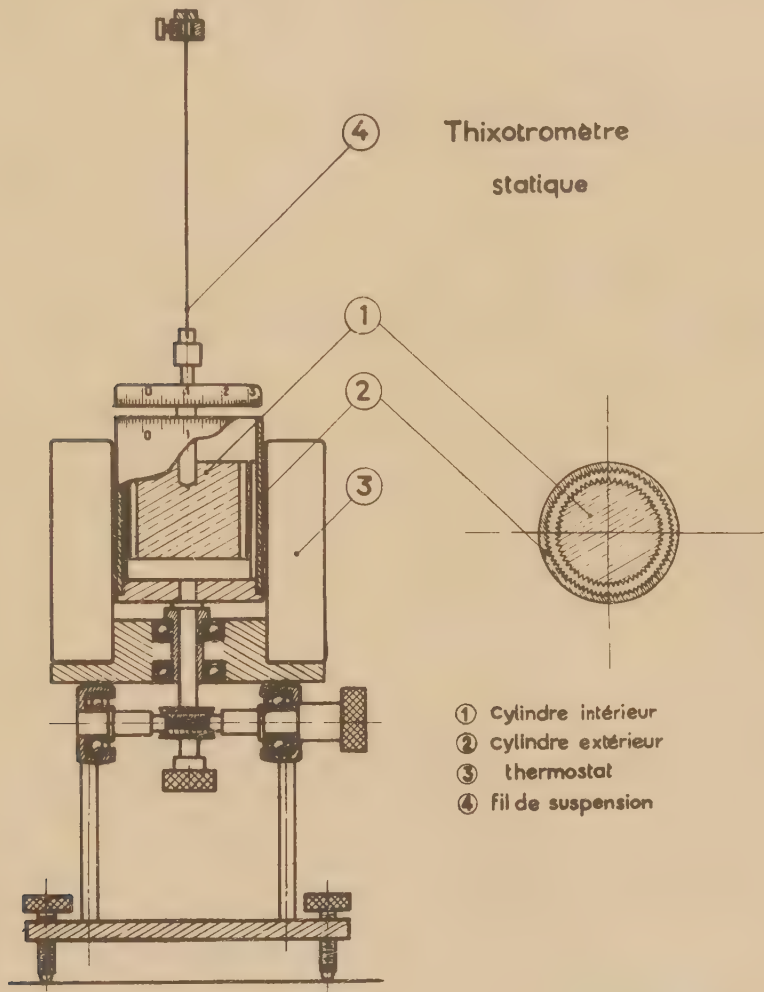


Fig. 22

L'entraînement de la cuve précédant chaque mesure est assuré par un moteur auxiliaire. La transmission s'effectue par courroie entre l'axe du moteur et la manette d'entraînement à la main pourvue à cet effet d'une gorge.

b) - Expression mathématique de la charge de rupture.

Considérons le schéma de l'appareil (Fig. 23) et soit :

R_1 et R_2 les rayons respectifs des cylindres interne et externe, la valeur du rayon est comptée à partir de l'arrête convexe des cannelures ,

h la hauteur du cylindre intérieur,

e l'intervalle entre la base inférieure du cylindre interne et le fond de la cuve.

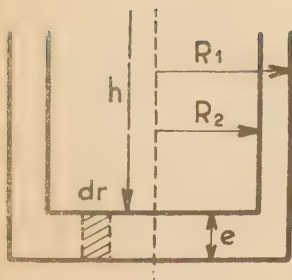


Fig. 23

Dans le sens d'une déformation élastique, le déplacement résultant dx est de la forme :

$$dx = \frac{F}{S} \frac{e}{G}$$

dans laquelle $\frac{F}{S}$ est la force appliquée par unité de surface, e l'épaisseur et G le module de Coulomb.

Appelons θ l'angle de rotation d'un cylindre par rapport à l'autre et découpons la base du cylindre interne en couronnes concentriques d'épaisseur dr . En assimilant la déformation produite à une déformation élastique, l'expression de la force appliquée est :

$$dF = S \cdot G \frac{d\alpha}{e} = \frac{2 \pi G \theta}{e} r^2 dr$$

car $dx = \theta \cdot r$ et $S = 2 \pi r dr$.

Le couple est alors : $dc = r \cdot dF = \frac{2 \pi G \theta}{e} r^3 \cdot dr$

et rapporté à la surface totale de la base :

$$C_1 = \frac{2 \pi G \theta}{e} \int_0^{R_1} r^3 dr = \frac{\pi G \theta R_1^4}{2 e} \quad (17)$$

Dans le calcul du couple exercé sur la paroi latérale nous supposons R_2 voisin de R_1 . L'intervalle $R_2 - R_1$ est ainsi inférieur à e et par suite c'est bien sur la couche latérale que se produit la rupture. Il vient :

$$F = \frac{2 \pi R_1^2 h \theta G}{R_2 - R_1} \quad \text{soit} \quad C_2 = \frac{2 \pi h G \theta R_1^3}{R_2 - R_1} \quad (18)$$

Le couple total exercé sur le cylindre interne est :

$$C = C_1 + C_2 = G \theta \left(\frac{\pi R_1^4}{2 e} + \frac{2 \pi h R_1^3}{R_2 - R_1} \right) \quad (19)$$

La charge de rupture est :

$$K = \frac{F}{S} = \frac{C_2}{S R_1} \quad (20)$$

ce qui revient à définir C_2 en fonction du couple total mesuré C .

En remplaçant $G \theta$ par sa valeur tirée de l'expression du couple total (19), on arrive à :

$$C_2 = \frac{2 \pi h R_1^3}{R_2 - R_1} \cdot \frac{C}{\frac{\pi R_1^4}{2 e} + \frac{2 \pi h R_1^3}{R_2 - R_1}}$$

et la charge de rupture donnée par l'équation (20) devient :

$$K = \frac{C_2}{2 \pi h R_1^2} = \frac{C}{\pi R_1^2 \left[\frac{R_1 (R_2 - R_1)}{2 e} + 2 h \right]}$$

En faisant intervenir les dimensions de l'appareil, on a :

$$K = \frac{C}{238} \text{ dynes/cm}^2 \quad (21), \text{ la Valeur du couple à la rupture étant}$$

égale au produit du module de torsion du fil par l'angle de rotation du cylindre intérieur.

c) - Variation de la charge de rupture en fonction du temps.

Après avoir rempli la cuve de l'appareil en évitant la formation de bulles d'air, on amène le zéro de la graduation du tambour en face de l'index fixe. La suspension est ensuite agitée pendant une durée déterminée. Dans les expériences que nous rapportons, la cuve était entraînée par le moteur auxiliaire à 200 tours par minute pendant 10 minutes. Cette agitation, fixée arbitrairement, est suivie d'une période de repos. Après ce repos qui favorise la gélification, on détermine la déviation du cylindre interne à la rupture du gel. On répète cette détermination du couple à la rupture en faisant croître le temps de repos du système. La suspension est soumise entre chaque mesure à l'agitation ayant pour but de la ramener à une viscosité déterminée qui caractérise un état initial identique.

Les courbes représentant l'accroissement de la charge de rupture en fonction du temps de repos de différentes suspensions de bentonite sont données figure 24. Dans les mêmes conditions expérimentales, ces courbes sont parfaitement reproductibles.

En portant la valeur de la charge de rupture en fonction du logarithme du temps, nous obtenons des droites (Fig. 25). En fait, les courbes obtenues ne sont linéaires qu'entre deux valeurs extrêmes de temps. Entre ces valeurs, l'équation de la courbe est de la forme :

$$t = A' \cdot e^{\frac{K}{B'}}$$

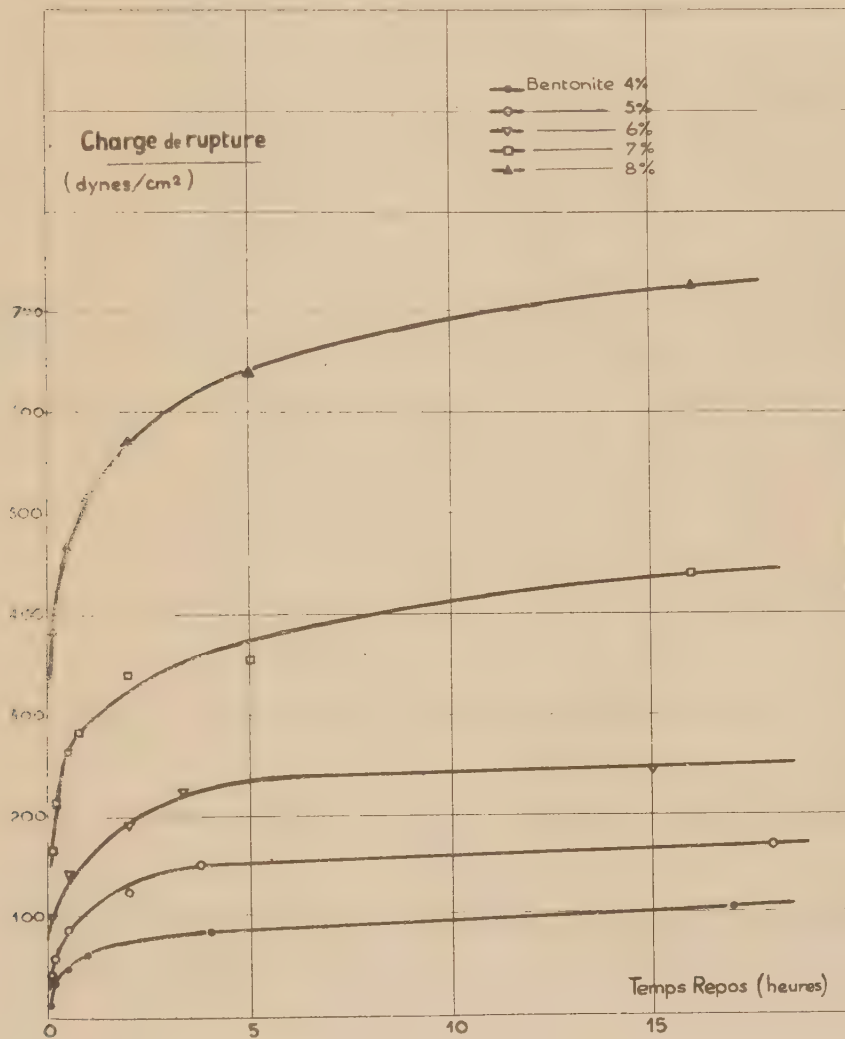


Fig. 24

t est le temps de repos, K la charge de rupture, A' et B' deux constantes. La constante B' a les mêmes dimensions que la charge de rupture :

$$B' = \frac{dK}{dt} \cdot t$$

Nous l'appellerons " coefficient de rigidité thixotropique ". Pratiquement, c'est le coefficient angulaire de la droite d'équation:

$$K = B' \log t - \log A'$$

La valeur du coefficient de rigidité thixotropique des suspensions aqueuses de bentonite de concentration croissante considérées est donnée dans le tableau II :

Tableau II

Bentonite % en poids	B' dynes/cm ²
4	15,9
5	24,3
6	36,5
7	50,3
8	75,5

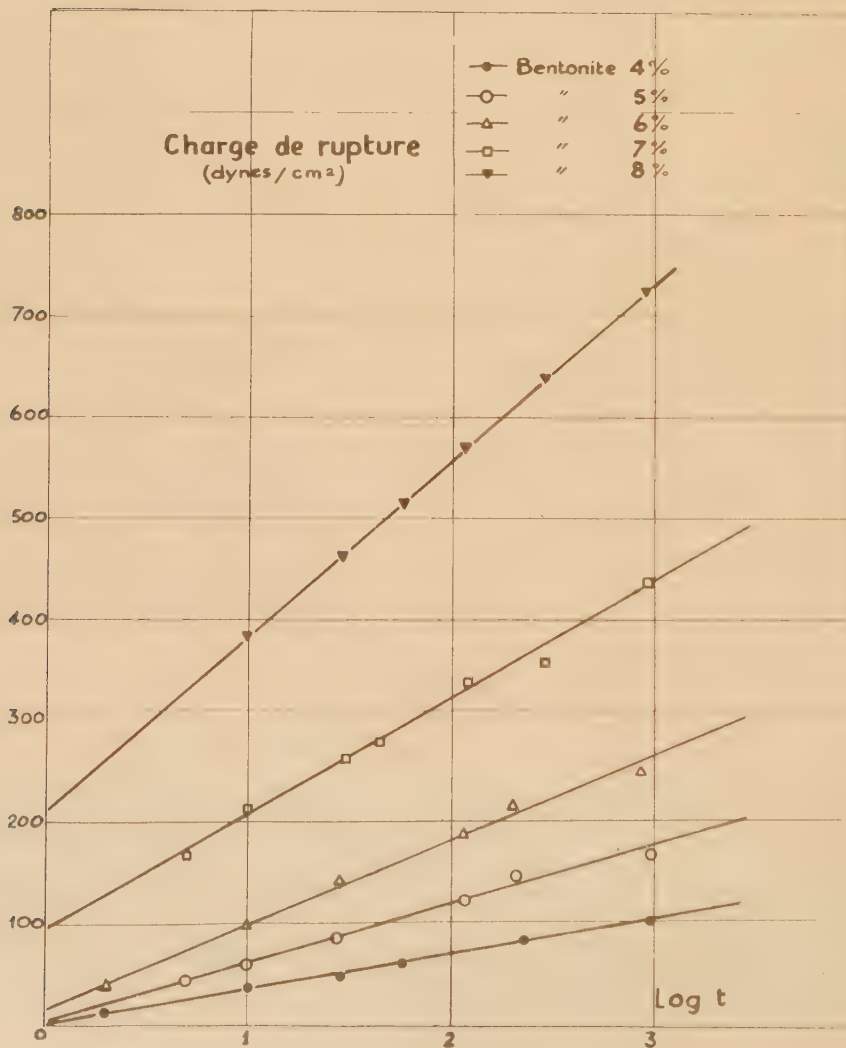


Fig. 25

Dans le domaine de concentration étudié, l'accroissement du coefficient B' est exponentiel par rapport à la concentration (Fig. 26). On conçoit que pour les concentrations plus faibles, cette règle ne s'applique plus puisque pour des suspensions contenant moins de 3% de la bentonite utilisée, le phénomène de thixotropie n'existe plus.

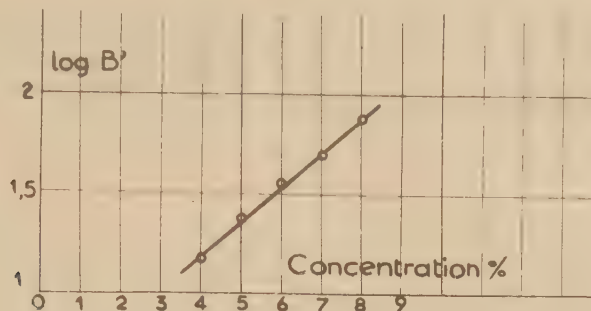


Fig. 26

Cette seconde méthode, en raison de sa simplicité relative est d'une application moins générale que la précédente. Elle ne s'applique en effet que lorsque la formation du gel thixotropique est nettement réversible. L'étude des systèmes thixotropiques ne présentant qu'une variation réversible de la viscosité ne peut se faire que par la détermination du coefficient de dégradation thixotropique.

IV. RHÉOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PIGMENTS DANS L'HUILE DE LIN

La majorité des travaux effectués ces dernières années sur la thixotropie ont été réalisés dans le cadre de l'industrie des peintures.

Des considérations pratiques sont à la base de ces études, car la viscosité est l'une des caractéristiques physiques les plus importantes que l'on ait à déterminer dans cette industrie. La mesure de la viscosité s'effectue en général à l'aide d'appareils à écoulement ou à chute de bille dont le principe réside dans l'application des lois de POISEUILLE ou de STOKES.

Mac MILLEN, PRYCE-JONES et GREEN ont montré que la plupart des suspensions rencontrées dans cette industrie ne suivent pas la loi de NEWTON et par conséquent n'entrent pas dans le domaine d'application des lois de POISEUILLE et de STOKES.

Ces suspensions, les peintures, sont obtenues par la dispersion dans un milieu liquide, appelé liant, de produits solides pulvérulents, de très faibles dimensions, appelés pigments. Le liant doit donner par séchage sous faible épaisseur un revêtement protecteur lisse et résistant, tandis que le pigment a pour rôle de couvrir, c'est-à-dire de dissimuler la surface du support sur lequel on applique la peinture. Dans le domaine qui nous intéresse, celui des peintures grasses, le liant est une huile siccatrice modifiée ou non et la phase solide est constituée par un mélange de pigments.

Nous nous placerons dans l'étude qui va suivre dans le cas le plus simple, celui où l'on disperse dans de l'huile de lin un pigment bien défini. Par suite de la concentration de la substance solide, la loi d'Einstein ne s'applique plus en raison des interactions complexes entre particules. C'est dans ces systèmes que se rencontrent les cas classiques de thixotropie.

D'après PRYCE-JONES (29) le phénomène de thixotropie est conditionné dans ces suspensions par quatre facteurs principaux :

- la concentration du pigment,
- le degré de mouillage du pigment par le liant,
- la présence de savons, soit par addition délibérée ou par réaction entre le pigment et le liant,
- la présence d'humidité.

La présence de savons due à la réaction du liant sur le pigment a été considérée pendant longtemps comme le facteur prépondérant de l'existence de la thixotropie. L'exemple type est fourni par la dispersion d'oxyde de zinc dans l'huile de lin. Les savons de zinc qui se forment proviennent de l'action des acides gras libres de l'huile sur le pigment basique. Cependant, si l'on remplace l'oxyde de zinc par l'oxyde de titane, il semble difficile de concevoir la formation de savons de titane et malgré cela les suspensions obtenues sont nettement thixotropiques.

PRYCE-JONES suppose que dans ce dernier cas la thixotropie résulte d'un mauvais mouillage du solide par le liquide.

Il nous a paru intéressant de mesurer à l'aide des méthodes précédemment établies les caractéristiques rhéologiques des suspensions d'oxydes de zinc et de titane dans des huiles de lin d'acidité variable.

1. PRODUITS UTILISÉS

a) Huile de lin brute.

L'huile de lin commerciale contient en dehors de ces constituants normaux, glycérides et acides gras libres, des substances cellulo-pectiques les mucilages et une certaine quantité d'humidité. L'élimination des mucilages et de l'humidité qui peuvent influencer les caractéristiques rhéologiques des suspensions s'est révélée indispensable.

L'huile de lin commerciale est chauffée à 70-75°C sous agitation; on l'additionne de 8% de son poids d'une terre décolorante. La température est amenée à 100-110°C et maintenue pendant une heure. Après refroidissement, on sépare l'huile par centrifugation. Ainsi débarassée de ses mucilages, l'huile est ensuite séchée par chauffage et agitation sous vide. Ses caractéristiques sont les suivantes :

Indice de saponification :	182
Indice d'acide :	3,25
Indice d'iode :	184
Indice réfraction $n_D^{25^\circ}$:	1,4795
Viscosité η^{25° :	0,60 poise

b) Huile de lin neutre.

La neutralisation de l'acidité libre de l'huile est effectuée au moyen d'une solution de soude. L'huile placée dans un ballon est soumise à une agitation violente en évitant la formation de mousses. On l'additionne rapidement de la quantité nécessaire de la solution sodique. L'agitation est poursuivie jusqu'à obtention d'une très fine émulsion. On amène ensuite le plus rapidement possible cette émulsion à la température de 60°C. L'émulsion se brise et le savon se sépare de l'huile sous forme d'un précipité floconneux. Le chauffage et l'agitation sont poursuivis pendant 30 à 45 minutes. Après refroidissement et décantation, on sépare l'huile du précipité de savon; les dernières portions sont centrifugées. Une opération de filtration, suivie d'un ou plusieurs lavages à l'eau, suffisent à éliminer toute trace de savon.

L'huile de lin neutralisée est ensuite séchée sous vide. Ses caractéristiques sont :

Indice de saponification :	173
Indice d'acide :	inférieur à 0,1
Indice d'iode :	180
Indice de réfraction $n_D^{25^\circ}$:	1,4688
Viscosité η^{25° :	0,47 poises.

c) Huile de lin très acide.

Afin d'obtenir une huile de lin très acide, nous avons ajouté des acides gras à l'huile brute. Ces acides gras sont obtenus par saponification de l'huile brute, puis traitement acide du savon et finalement extraction et purification des acides.

Nous avons ainsi préparé deux huiles de lin d'indices d'acide respectifs : 8,7 et 13,5.

d) Pigments.

Les oxydes de zinc et de titane utilisés dans cette étude sont des pigments considérés industriellement comme purs. Nous les avons soumis avant emploi à un séchage de 24 heures à 105°. Les autres pigments sont utilisés couramment dans l'industrie et ont subi un séchage à la même température que précédemment.

Afin de faire intervenir la dimension moyenne des grains dans l'expression de la concentration des suspensions, nous avons entrepris l'examen au microscope électronique des oxydes de zinc et de titane utilisés dans cette étude. Ces deux pigments furent dispersés dans un mélange eau-alcool à l'aide des ultra-sons, puis soumis à l'examen microscopique.

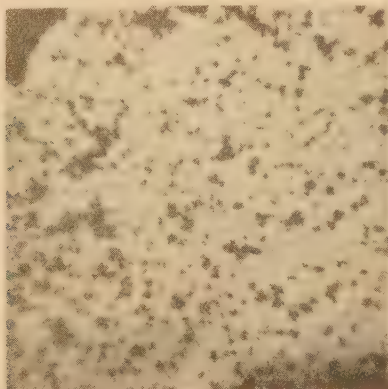
Les photos ci-contre représentent respectivement une préparation de chacun de ces deux pigments sous un grossissement de 12.000. Les courbes de répartition statistique sont établies par numération. L'oxyde de zinc révèle un diamètre qui varie entre 0,025 et 0,33 μ avec un maximum vers 0,1 μ , tandis que l'oxyde de titane, moins homogène, a pour limites extrêmes 0,01 et 0,4 μ et un maximum de répartition vers 0,05 μ .

Les courbes de répartition établies par granulométrie donnent les dimensions qui oscillent entre 15 et 45 μ pour l'oxyde de zinc et entre 12 et 50 μ pour l'oxyde de titane. Ces dimensions se rapportent à des amas de grains alors que la dispersion par ultra-sons et l'observation électronique permettent d'obtenir les dimensions du grain élémentaire.

La dispersion du pigment dans le liant s'effectue par broyage. Cette opération a pour but de briser les amas et d'obtenir un ensemble homogène de grains élémentaires. Par suite de l'imperfection de ce procédé mécanique, la dispersion est composée en réalité d'un mélange complexe de grains.

La courbe de répartition de dimensions de grains d'un tel mélange hétérogène s'étale du grain élémentaire jusqu'aux plus gros amas. Le maximum de cette courbe caractérisant le diamètre moyen est vraisemblablement situé entre le diamètre moyen obtenu par microscopie électronique et celui fourni par granulométrie.

Devant l'impossibilité d'établir le diamètre moyen réel des grains correspondant aux dispersions obtenues par broyage, nous ne pouvons faire intervenir dans l'expression de la concentration les résultats fournis par la microscopie électronique.



OXYDE DE ZINC (X 12.000)



OXYDE DE TITANE (X 12.000)

2. PRÉPARATION DES SUSPENSIONS

Les suspensions de pigment dans l'huile sont préparées suivant la technique en usage dans l'industrie, c'est-à-dire par broyage. Un premier malaxage à la spatule fournit une suspension grossière. Cette suspension est ensuite passée plusieurs fois dans un broyeur monocylindrique. Après chaque passe, on réduit de plus en plus l'intervalle entre la barre et le cylindre de façon à séparer les amas en grains élémentaires et obtenir un enrobage parfait du pigment par le liant.

Toutes les opérations de broyage sont effectuées dans les mêmes conditions.

3. MESURE DES CARACTÉRISTIQUES RHÉOLOGIQUES

Les mesures ont été effectuées peu de temps après le broyage (temps de l'ordre de l'heure). Par suite de la réactivité entre l'huile et le pigment, il faut s'attendre, dans le cas de l'oxyde de zinc, à une évolution dans le temps des propriétés rhéologiques de ces systèmes.

Nous définirons la thixotropie en fonction d'un coefficient de dégradation thixotropique. La mesure de ce coefficient permet en outre la détermination de la viscosité plastique et de la limite élastique dynamique. Nous pourrions ainsi suivre la variation de ces diverses caractéristiques en fonction du pigment, de sa concentration et de l'acidité de l'huile.

La température du thermostat est maintenue à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,2$ pendant toute la durée de ces expériences.

Le cylindre interne est suspendu à l'intérieur de la cuve de façon à placer le spot lumineux au zéro de la règle graduée. La suspension est versée dans la cuve en évitant les occlusions d'air.

Le remplissage est facilité par la rotation de la cuve à faible vitesse. Après avoir ajusté le couvercle de la cuve, on maintient l'ensemble au repos pendant 30 minutes. Cette constance du temps, fixée arbitrairement et identique pour toutes les mesures, nous est imposée par la définition même du coefficient de dégradation thixotropique pour tenir compte de l'histoire antérieure du système. Ce temps permet, en outre, à la température de se stabiliser.

Au bout de ce temps, on entraîne la cuve à vitesse constante et l'on suit la variation du couple en fonction de la durée de l'agitation. Dès que le couple a atteint une valeur constante, on diminue progressivement la vitesse jusqu'à sa valeur la plus faible et l'on note les valeurs correspondantes de la déviation du cylindre interne.

Chaque suspension est ainsi caractérisée par deux séries de valeurs du couple, la première étant obtenue à gradient de vitesse constant et la seconde à gradient de vitesse variable. Le tableau III se rapportant à une suspension d'oxyde de zinc dans l'huile de lin donne un exemple d'application de la méthode de mesure.

TABLEAU III

Suspension à 60 % en poids d'oxyde de zinc dans l'huile de lin (indice d'acide : 8,7)			
Température : 24°90		Couple = Déviation x 493	
Dégradation à vitesse constante 85 T/min.		Dégradation à vitesse variable	
Déviation	Temps	Déviation	Vitesse T/min.
181,5	1 min.	164,5	79,5
180,5	1 min.30 sec.	142,5	65
179,5	2 min.30 sec.	134,5	60
177,5	5 min.	112,5	45,5
176,5	6 min.	96	35,5
176	8 min.	81	26
175,5	10 min.	70,5	19,5
174,5	13 min.	61,5	14,5
174	15 min.	54	10,5
173,5	19 min.	44,5	6
		37,5	2,8
		32,5	1

Suivant la viscosité de la suspension, on utilise un fil de suspension permettant d'obtenir la précision maximum.

La durée de chaque mesure est de 1 heure environ.

A partir des données expérimentales nous établissons la courbe rhéologique de chaque suspension (Fig. 27). Cette courbe rhéologique définit le coefficient de dégradation thixotropique, la viscosité plastique et la limite élastique dynamique du système dispersé.

Nous avons ainsi étudié l'influence de l'acidité de l'huile de lin sur les caractéristiques rhéologiques des suspensions à base d'oxyde de zinc et d'oxyde de titane. Notons que l'oxyde de zinc est susceptible de réagir chimiquement avec les acides gras libres contenus dans l'huile. Les résultats des mesures effectuées sont portés dans les tableaux suivants.

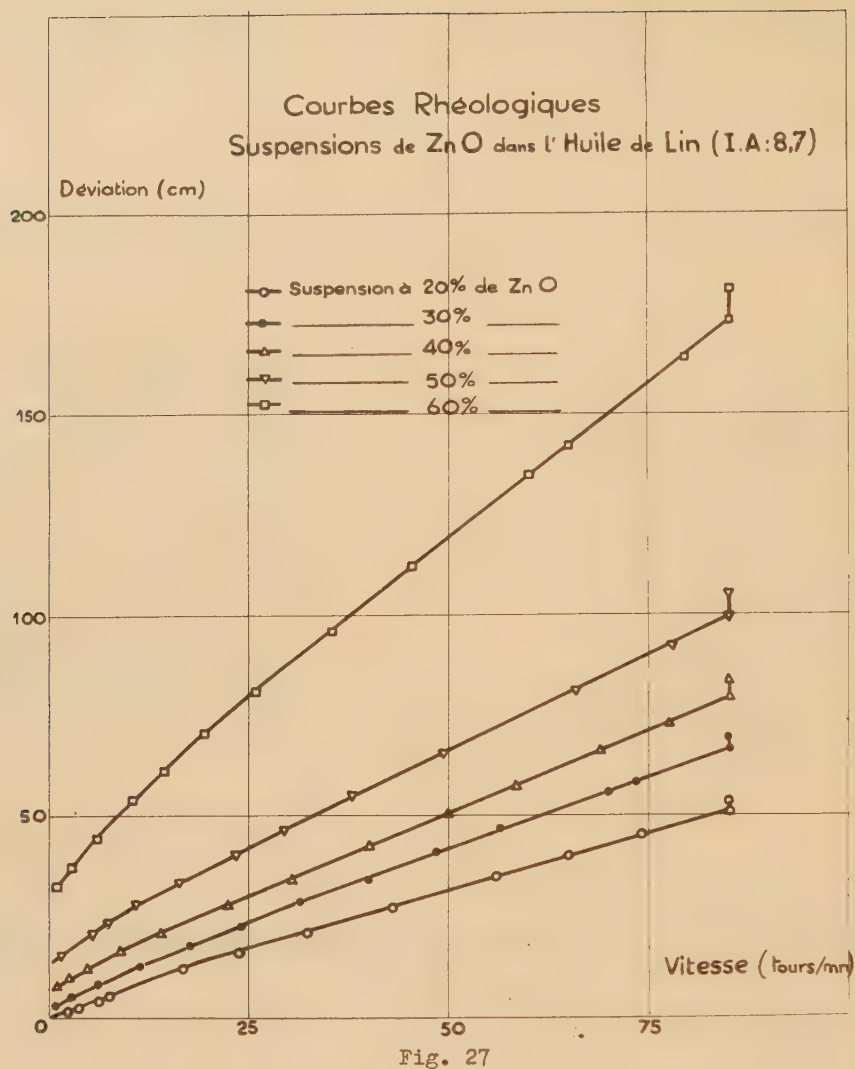


TABLEAU IV

Caractéristiques rhéologiques des suspensions d'oxyde de titane dans l'huile de lin.

TiO ₂ % en poids	Viscosité plastique (poises)				Limite élastique dynamique (dynes/cm ²)				Coefficient de dégradation thixotropique B (poises 10 ³)			
	Indice d'acide de l'huile				Indice d'acide de l'huile				Indice d'acide de l'huile			
	<0,1	3,25	8,7	13,50	<0,1	3,25	8,7	13,50	<0,1	3,25	8,7	13,50
20	0,66	0,82	0,75	0,79	0,87	0,77	1,12	1,1	3,7		3	4
30	0,945	1,01	1,02	1,01	3,05	1,92	2,37	2,34	8,2		10	8
40	1,46	1,61	1,40	1,38	7,2	5,82	6,7	7,81	15,2		14,1	14
50	3,00	2,31	2,2	2,14	35,41	15,55	20,6	21,2	35,9		36,1	33,6
60	5,25	4,33	4,22	4,38	96,6	47,1	46,2	47,34	69,7	69,4	69,5	69,1

TABLEAU V

Caractéristiques rhéologiques des suspensions d'oxyde de zinc dans l'huile de lin.

ZnO % en poids	Viscosité plastique (poises)				Limite élastique dynamique (dynes/cm ²)				Coefficient de dégradation thixotropique B (poises 10 ³)			
	Indice d'acide de l'huile				Indice d'acide de l'huile				Indice d'acide de l'huile			
	<0,1	3,25	8,7	13,50	<0,1	3,25	8,7	13,50	<0,1	3,25	8,7	13,50
20	0,71	0,87	1,37	1,75	0,40	0,194	1,84	9,6	-	-	17	37
30	0,90	1,20	1,70	1,94	1,65	0,85	4,40	15,2	-	-	24	66
40	1,25	1,78	1,95	2,28	4,85	2,31	7,50	24,6	-	-	41,7	109
50	2,04	2,87	2,3	3,10	10,75	5,21	13,37	47,44	6	5,2	54,7	185
60	3,64	4,36	3,76	4,82	31,2	14,3	30,44	70,55	42	42	79	208

La viscosité et la thixotropie d'une suspension sont d'autant plus élevées que la dimension des particules est plus faible. C'est ce que prouvent les résultats suivants :

TABLEAU VI

Variation des caractéristiques rhéologiques suivant la dimension moyenne de la particule.

ZnO % en poids	η' (poises)		f (dynes/cm ²)		B (poises, 10 ³)	
	ZnO ordinaire	ZnO très fin	ZnO ordinaire	ZnO très fin	ZnO ordinaire	ZnO très fin
20	1,75	2,49	9,6	34,3	37	170
30	1,94	2,70	15,2	41,14	66	185
40	2,28	3,54	24,6	49,09	109	276
50	3,10	4,56	47,44	66,86	185	309
60	4,82	5,1	70,55	84,30	208	416

4. ANALYSE DES RÉSULTATS

a) Acidité de l'huile.

L'influence de l'acidité de l'huile sur les caractéristiques rhéologiques des suspensions examinées est manifeste ainsi qu'il ressort de l'examen des tableaux précédents.

Dans le cas de l'oxyde de titane, pigment non réactif, en nous plaçant à concentration constante, nous pouvons établir les conclusions suivantes :

Le coefficient de dégradation thixotropique B varie très peu quelle que soit l'acidité de l'huile de lin utilisée. Le degré de thixotropie des suspensions d'oxyde de titane est indépendant de la valeur de l'indice d'acide de la phase liquide.

La limite élastique dynamique f' présente sa valeur la plus forte dans les suspensions à base d'huile de lin considérée comme neutre (indice d'acide inférieur à 0,1). Dans le cas d'une huile acide, l'accroissement de l'indice d'acide ne modifie pratiquement pas la valeur de ce coefficient.

L'accroissement relatif de la viscosité plastique η' est aussi plus élevé pour les suspensions préparées à partir de l'huile neutre. On remarquera que, contrairement à nos conclusions, les valeurs de la limite élastique et de la viscosité plastique des suspensions à base d'huile acide sont, à faible concentration, supérieures à celles des suspensions à base d'huile neutre. Ces résultats sont dûs au fait que la viscosité de l'huile acide est plus élevée que celle de l'huile neutre.

Dans le cas des suspensions d'oxyde de zinc, pigment basique réactif, nous constatons que dans les mêmes conditions de concentration :

Les suspensions à base d'huile faiblement acide (indice d'acide compris entre 0,1 et 3,25) sont les moins thixotropiques. Le coefficient de dégradation thixotropique croît en fonction de l'acidité de l'huile.

La limite élastique f' croît en fonction de l'acidité. Elle présente un minimum caractérisé pour les suspensions dont la phase liquide possède un indice d'acide voisin de 3.

La viscosité plastique η' varie dans le même sens que la limite élastique.

Les anomalies rhéologiques des suspensions d'oxyde de zinc sont d'autant plus prononcées que l'indice d'acide est plus élevé. Afin de vérifier l'existence des savons de zinc, que l'on tient pour responsables de ces anomalies, nous avons procédé à l'extraction de l'huile constituant la phase liquide des diverses suspensions et nous avons comparé l'indice d'acide de l'huile extraite à celui de l'huile initiale.

A cet effet, la suspension est diluée de deux fois son volume de benzène et agitée quelques heures. On procède à la séparation du pigment par centrifugation. La presque totalité du benzène de la phase liquide est éliminée par distillation à pression normale. Le benzène restant est distillé sous pression réduite afin de ne provoquer aucune altération de l'huile par la chaleur. Les liants extraits des suspensions d'oxyde de zinc en milieu acide laissent déposer un précipité floconneux qui apparaît au cours du refroidissement de l'huile.

Le dosage de l'acidité est effectué avec une solution de potasse N/100. Pour les huiles ayant donné lieu à une précipitation, l'acidité n'est dosée que sur la couche huileuse après sédimentation du savon.

Les résultats suivants proviennent des dosages effectués sur la couche huileuse des suspensions à 50 % en poids de pigment.

TABLEAU VII

Pigment	Indice d'acide de l'huile initiale	Indice d'acide de l'huile extraite
TiO ₂	13,5	13,25
	13,5	5,1
ZnO	8,7	2,6
	3,25	1,6

La formation de savon provoquant la diminution de l'acidité de l'huile est nettement caractérisée dans le sens de l'oxyde de zinc. Les suspensions à base d'oxyde de titane ne subissant aucune modification d'ordre chimique puisque la variation de l'acidité de l'huile est pratiquement inexistante.

Pour mettre en évidence l'influence du savon sur les caractéristiques rhéologiques des suspensions, nous avons ajouté délibérément des quantités croissantes de savons de zinc à une suspension type d'oxyde de zinc dans une huile de lin considérée comme neutre. Les savons de zinc utilisés sont préparés à partir des acides gras de l'huile de lin et purifiés par cristallisation dans l'éther.

Ces savons sont dissous à chaud dans l'huile neutre avant la préparation des suspensions. A partir de 1 % du poids de l'huile, on observe une précipitation partielle lors du refroidissement.

Les suspensions sont préparées suivant la technique courante.

Les caractéristiques rhéologiques, à la température de 25°C, des suspensions à 50 % de pigment sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU VIII

Savon du zinc % du poids de l'huile	η' poises	f dynes-cm ²	B poises $\times 10^3$
0	2,08	16,04	54
0,1	2	25,85	51
1	2,1	44	43
2,5	2,47	48,97	48
5	2,93	55,96	67
8	3,32	80,22	93

Nous retrouvons les résultats constatés antérieurement. La viscosité plastique et la thixotropie passent par un minimum pour les suspensions à faible teneur en savon et croissent ensuite lorsqu'on augmente cette dernière. Toutefois, la variation des caractéristiques rhéologiques n'est pas aussi importante que pour les suspensions obtenues à partir d'huile acide. Ceci est dû au fait que la répartition du savon réalisée par un procédé mécanique est très imparfaite comparée à la couche régulière de savon qui se forme directement sur la particule lors de la réaction chimique.

De plus, cette réaction provoque à l'interface solido-liquide l'apparition d'une certaine quantité d'eau dont les effets ne sont pas négligeables. Ces divers facteurs suffisent à expliquer les différences purement quantitatives dont témoignent les résultats.

La présence de savons soit par réaction chimique ou adjonction volontaire exerce une influence prépondérante sur les propriétés rhéologiques des suspensions considérées. Constatons toutefois que leur présence n'est pas une condition absolument nécessaire à l'existence de la thixotropie puisque, sans parler des suspensions d'oxyde de titane, les dispersions d'oxyde de zinc dans une huile de lin pratiquement neutre sont thixotropiques.

b) Concentration du pigment.

En 1887, ARRHENIUS proposa une relation donnant la viscosité η d'une suspension en fonction de la viscosité de la phase liquide η_0 et de la concentration C de la phase solide :

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{Kc}$$

dans laquelle K est, pour une température donnée, une constante caractéristique des deux phases.

Récemment, WELTMANN et GREEN (36) constatant que la loi d'ARRHENIUS ne s'appliquait pas à concentration élevée proposèrent l'expression suivante :

$$U = (\eta_0 + A) \cdot e^{Bc}$$

dans laquelle U est la viscosité plastique, η_0 la viscosité de la phase liquide, C la concentration en volume de la phase solide, A et B étant des constantes.

La représentation semi-logarithmique de ces deux relations donne des droites. En extrapolant ces droites à concentration nulle, on obtient la viscosité de la phase liquide dans le cas de la relation d'ARRHENIUS tandis que celle de WELTMANN fait intervenir une constante additionnelle A.

Nous basant sur ces résultats, nous avons tracé les courbes représentant le logarithme de la viscosité plastique des suspensions en fonction de leur concentration en pigment.

Nous constatons que, dans le domaine de concentration étudié, et quelle que soit l'acidité de l'huile, les courbes obtenues pour les suspensions d'oxyde de titane ne satisfont à aucune des deux relations précédentes (Fig. 28). Ces courbes ont une allure linéaire à concentration élevée, mais s'infléchissent à faible concentration et leur extrapolation à concentration nulle correspond à la viscosité respective de chaque huile.

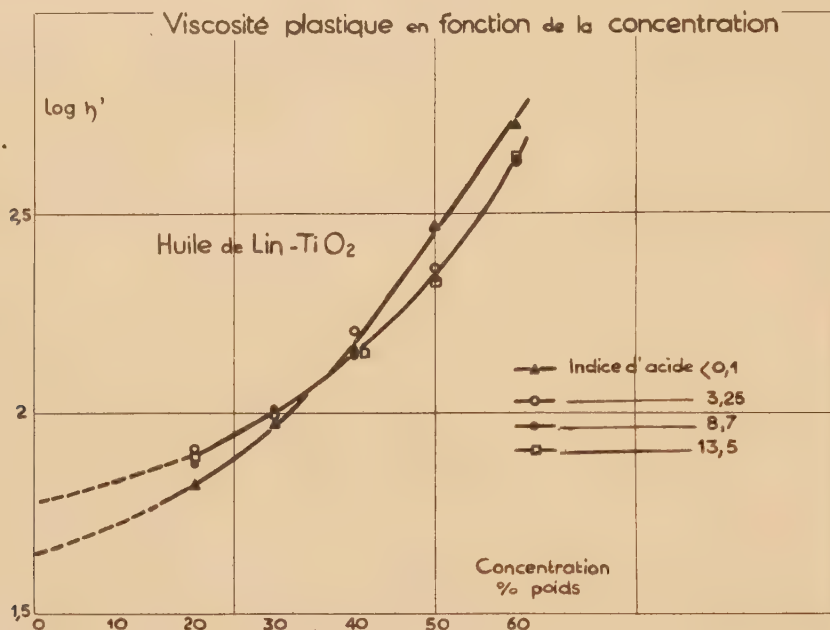


Fig. 28

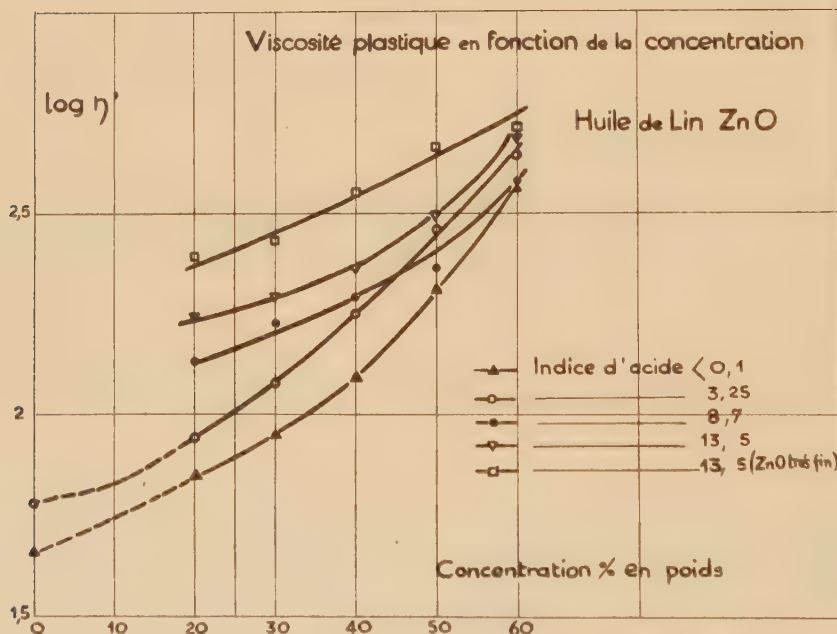


Fig. 29

La représentation graphique de la viscosité des suspensions d'oxyde de zinc varie suivant l'acidité de l'huile (Fig. 29). Les suspensions à base d'huile, dont l'indice d'acide est au maximum de 3,5 - 4, donnent des courbes analogues à celles observées pour les suspensions d'oxyde de titane. Dans ces systèmes l'équilibre physico-chimique s'établit rapidement par suite de la faible réactivité de l'huile. Ce n'est plus le cas pour les suspensions à base d'huiles de lin peu acides. Les caractéristiques rhéologi-

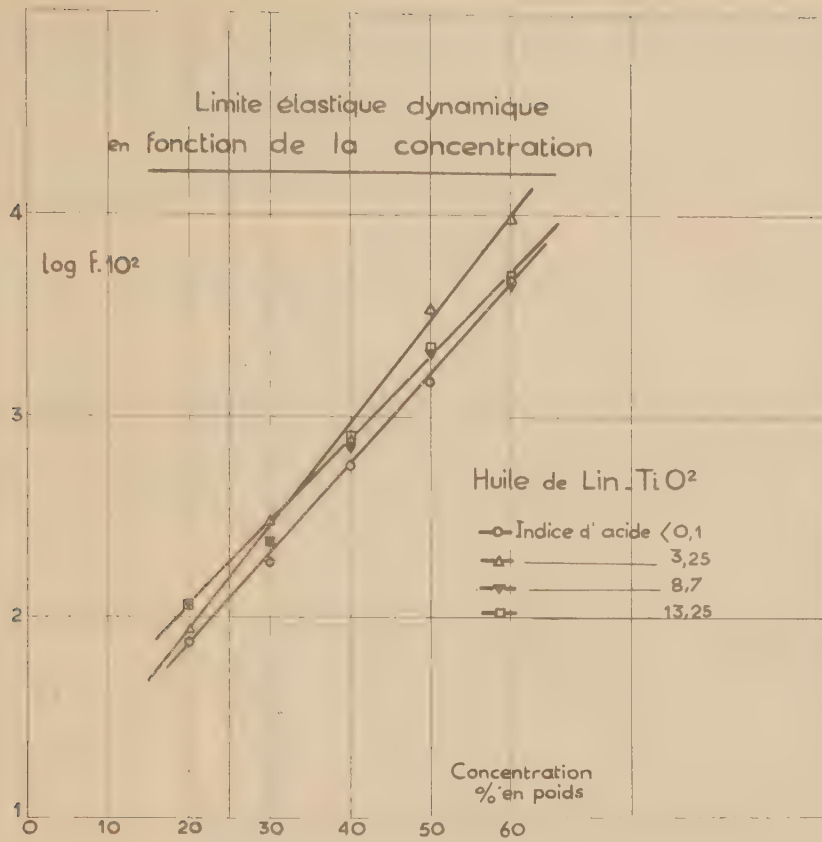


Fig. 30

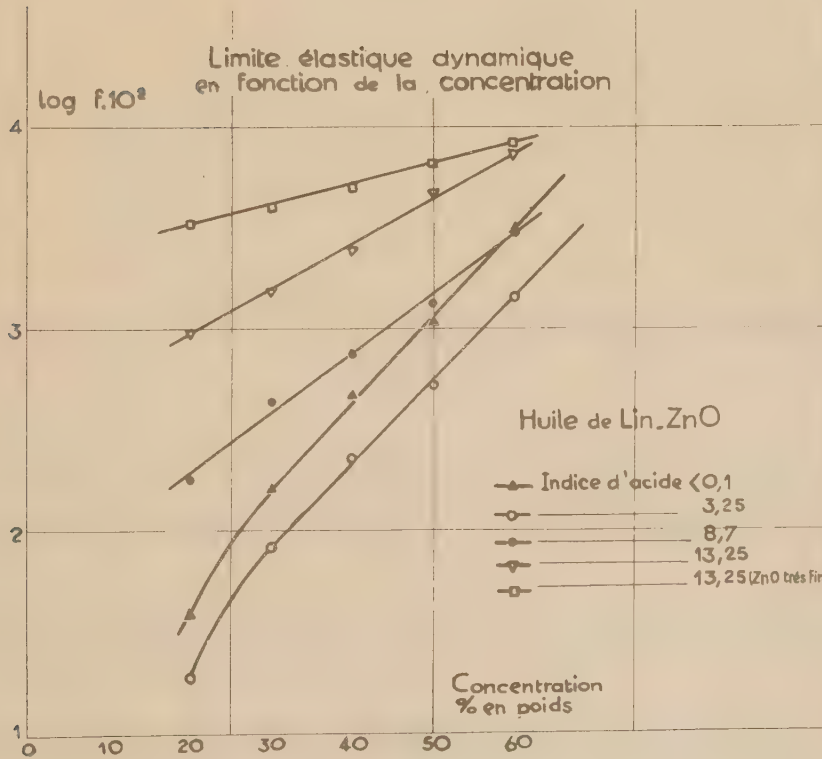


Fig. 31

ques des dispersions préparées dans ces conditions évoluent en fonction du temps. Leur évolution est sous la dépendance de la vitesse de la réaction chimique qui se produit au sein de la dispersion. Les courbes représentant, à un instant donné, la variation de la viscosité plastique en fonction de la concentration se rapprochant d'autant plus du domaine de validité de la loi de WELTMANN que l'huile est plus acide (Fig. 29).

GREEN et WELTMANN ont montré d'autre part que la limite élastique d'une suspension est liée par une expression exponentielle à la concentration de la phase solide. Dans cette relation :

$$f = M.e^{N.C}$$

C est la concentration en volume, tandis que M et N sont des constantes caractéristiques des constituants.

Nous avons retrouvé cette relation en portant le logarithme de la limite élastique dynamique en fonction de la concentration en poids des suspensions d'oxyde de titane et de zinc (Fig. 30 et 31). Chaque droite correspond à une huile de lin d'acidité bien définie. Les courbes correspondant aux suspensions d'oxyde de zinc dans une huile faiblement acide s'incurvent à faible concentration démontrant le caractère limitatif de la relation exponentielle. On conçoit d'ailleurs que la limite élastique qui varie dans le même sens que la concentration doit s'annuler avant cette dernière puisque l'huile de lin utilisée est newtonienne dans le domaine de gradient de vitesse étudié et, par conséquent, ne présente aucune limite élastique.

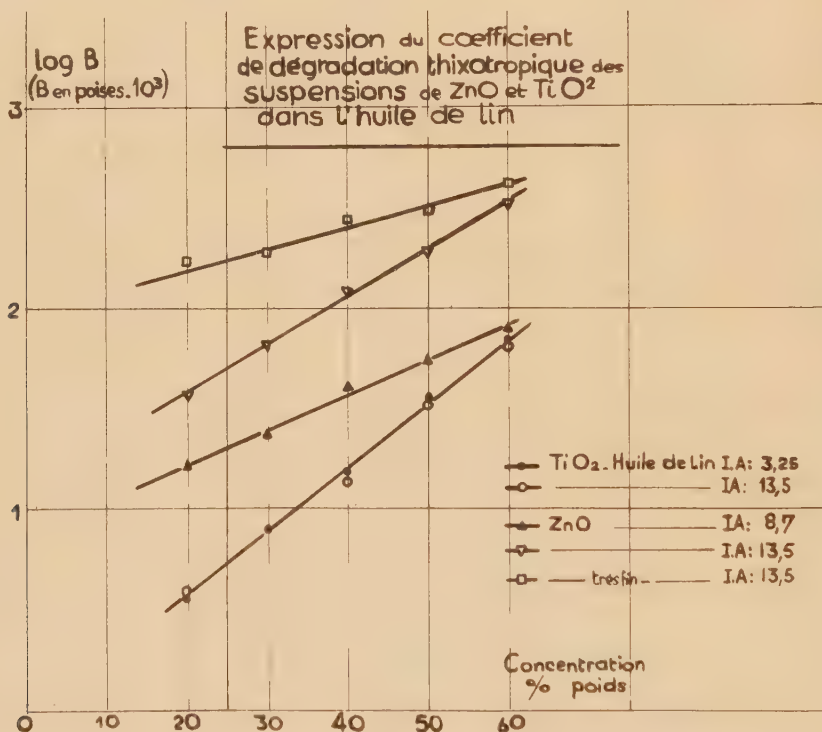


Fig. 32

Les courbes de la figure 32 représentent la variation du coefficient de dégradation thixotropique en fonction de la concentration. Il est intéressant de noter que ce coefficient caractéristique de la thixotropie suit aussi une relation exponentielle. Les réserves faites précédemment sur la validité de ces relations exponentielles à faible concentration s'appliquent aussi à ce coefficient.

c) Nature du pigment.

Nous avons étendu l'étude de la variation des caractéristiques rhéologiques en fonction de l'acidité de l'huile à des pigments intéressant l'industrie des peintures. Les résultats portés sur la tableau IX correspondent à des suspensions contenant 50 % en poids des divers pigments dans une huile de lin d'acidité variable.

Nous retrouvons pour ces pigments la distinction faite dans l'étude générale. Du point de vue rhéologique nous pouvons les classer suivant leur réactivité vis-à-vis des acides libres de l'huile. Le blanc de Meudon et le chromate de zinc se comportent de la même façon que l'oxyde de zinc tandis que l'oxyde de fer présente comme celui de titane les plus fortes anomalies en l'absence de substances polaires.

Cette remarque pourrait, à première vue, sembler favorable à l'hypothèse suivant laquelle la thixotropie est la conséquence d'un mauvais mouillage de la particule solide par le liquide. On ne trouve cependant dans la littérature aucun travail expérimental susceptible de soutenir cette thèse.

Poursuivant notre étude relative à l'influence de divers facteurs sur les caractéristiques rhéologiques des suspensions dans l'huile de lin de différents pigments, nous avons essayé, à l'aide de ces résultats, d'établir une relation entre le mouillage et la thixotropie.

TABEAU IX

PIGMENT	η' (poises)			r (dynes/cm ²)			B (poises, 10 ³)		
	Indice acide de l'huile			Indice acide de l'huile			Indice acide de l'huile		
	< 0,1	3,25	13,5	< 0,1	3,25	13,5	< 0,1	3,25	13,5
ZnO très fin	4,20	4,03	6,65	67,9	99,7	380	263	201	436
Blanc de Meudon	1,81	2,02	2,04	5,73	25,2	23,6	42	91	115
Chromate de zinc	2,19	2,8	12,39	33,15	16,6	327,3	27	79	1652
Oxyde de fer brun	1,88	1,89	1,89	36	15,1	34	116	24	21
Oxyde de fer jaune	2,66	2,57	2,57	50,8	4,6	58,1	217	73	52

V. THIXOTROPIE ET MOUILLAGE

L'existence même du phénomène de thixotropie est sous la dépendance des forces d'attraction et de répulsion qui agissent entre les particules d'une suspension. La nature de ces forces, pouvant varier suivant les constituants de la suspension, n'est pas encore bien définie.

SZEGVARI avait montré que l'addition d'un électrolyte à une suspension d'hydroxyde ferrique occasionne l'apparition de la thixotropie.

FREUNDLICH et SOLLNER (16) signalent que les ions provoquant la thixotropie sont les mêmes que ceux qui, à concentration différente, provoquent la coagulation. Dans ce cas particulier, la coagulation par les électrolytes est en étroite relation avec les propriétés électriques de la suspension.

FREUNDLICH assimile la thixotropie à un état colloïdal intermédiaire entre la peptisation et la floculation. Une suspension thixotropique serait donc composée de particules parfaitement dispersées et d'aggrégats résultant d'une floculation partielle.

Du point de vue physico-chimique, disperser des particules solides dans un milieu liquide revient à remplacer, pour chacune des particules, une interface solide-air par une interface solide-liquide. La facilité avec laquelle a lieu cette substitution caractérise le pouvoir mouillant du liquide pour le solide. La dispersion des particules solides dans un liquide est un problème purement mécanique. Il consiste à briser les aggrégats afin de répartir uniformément les grains dans la phase continue. La stabilité de la suspension est alors fonction des forces superficielles qui prennent naissance à l'interface solide-liquide. Lorsque ces forces superficielles sont supérieures aux forces d'attraction entre particules, la suspension est stable; dans le cas contraire, il y a floculation. La floculation est le résultat d'un mouillage imparfait. La suspension de soufre dans l'eau et de sphères microscopiques de verre dans l'iodure de méthylène sont des exemples classiques de floculation provoquée par un mauvais mouillage. Le degré de mouillage est fonction de la valeur de l'angle de raccordement, c'est-à-dire de l'angle que fait la surface du solide avec la tangente à la goutte du liquide au point de contact solide-liquide. Un angle de raccordement nul caractérise le mouillage parfait, le liquide s'étalant en couche infiniment mince sur le solide.

L'hypothèse suivant laquelle la thixotropie représenterait un état partiellement floculé a conduit tout naturellement à penser qu'il y avait rapport de cause à effet entre la thixotropie et le mouillage.

Pour PRYCE-JONES (29), l'absence de thixotropie implique un mouillage parfait. Cet auteur va même jusqu'à proposer la mesure de la thixotropie comme mesure du pouvoir mouillant.

Certains résultats expérimentaux obtenus précédemment font douter de cette affirmation. On sait, par exemple, que l'oxyde de titane, pigment hydrophile, immergé dans un liquide tel que le benzène donne une suspension qui flocule assez rapidement. L'addition d'un acide gras au benzène favorise la dispersion du pigment et élimine la floculation. En vertu de sa polarité, l'acide gras joue le rôle d'agent mouillant; il est adsorbé à la surface du pigment et forme une couche monomoléculaire orientée à l'interface solide-liquide. Nous nous trouvons devant un problème identique si nous remplaçons le benzène par de l'huile de lin neutre. Or, nous avons constaté qu'en dispersant l'oxyde de titane dans une huile acide, le coefficient thixotropique de cette suspension était identique à celui de la dispersion précédente. Remarquons toutefois que la viscosité plastique et surtout la limite élastique diminuent notamment par suite de la présence d'acides gras libres. Les résultats concernant l'oxyde de fer sembleraient confirmer l'hypothèse de PRYCE-JONES. En effet, le coefficient thixotropique décroît fortement lorsqu'on passe de la suspension dans une huile contenant des acides gras libres. Le coefficient thixotropique de la première suspension décroît avec le temps de vieillissement, ce qui permet de supposer une amélioration progressive de la dispersion.

Il en est tout autrement des suspensions d'oxyde de zinc pour lesquelles le coefficient thixotropique croît avec l'acidité. A la faveur d'une réaction chimique, provoquant la formation d'un savon de zinc, les acides gras sont véritablement fixés sur la particule.

Le savon de zinc se forme selon toute vraisemblance suivant une couche monomoléculaire orientée à l'interface oxyde de zinc-huile, l'extrémité hydrocarbonnée de la molécule étant dirigée vers la phase huileuse. Cette fixation de savon équivaut à l'action d'un agent mouillant puisque, pour reprendre la définition de BOWLES (3), le mouillage implique l'adsorption à la surface des particules de molécules ayant un rôle de liaison entre les deux phases de la suspension.

Reprenant la définition de BOWLES, ARNOLD réfute les suggestions de PRYCE-JONES (1). Cet auteur a montré que de faibles quantités d'acide palmitique accroissent la thixotropie d'une suspension de carbon-black dans de la paraffine non polaire tandis que des quantités plus fortes provoquent l'effet contraire. Si l'on admet que la thixotropie découle d'un mouillage incomplet, l'acide palmitique ne joue le rôle d'agent mouillant que lorsqu'il favorise la disparition de la thixotropie, c'est-à-dire lorsqu'il est présent à forte concentration. ARNOLD réfutant cette relation entre la thixotropie et le mouillage, compare l'action de l'acide palmitique au phénomène de protection des particules colloïdales lors de l'addition de colloïdes lyophiles.

En présence de ces diverses contradictions et constatant l'absence de tout travail expérimental permettant d'établir une relation expérimentale entre la thixotropie et le mouillage, nous nous sommes proposés de rechercher l'existence d'une telle relation. Les mesures effectuées ne dépassant cependant pas le cadre des systèmes considérés jusqu'à présent dans cette étude.

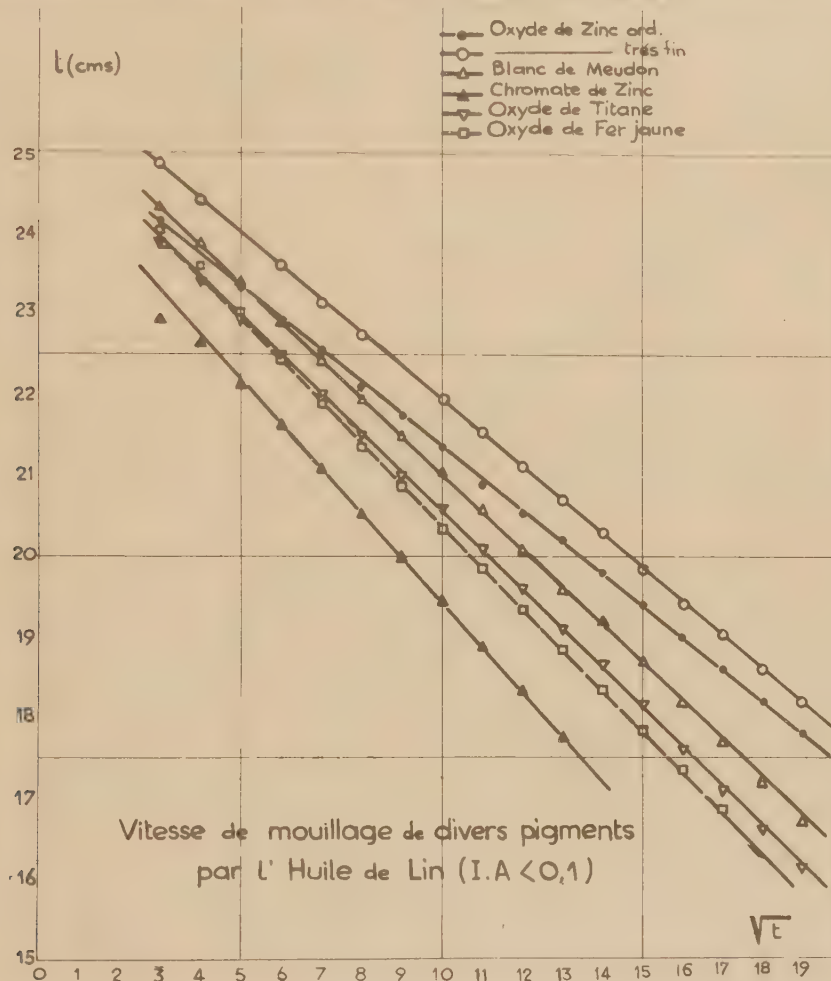


Fig. 33

Le degré de mouillage a été défini d'après une méthode de mesure dynamique imaginée par BATICLE(2). Cette méthode consiste à déterminer la vitesse de passage d'un liquide à travers un gâteau de pigment. Le pigment à étudier est comprimé à pression constante dans un cylindre. A l'extrémité de ce cylindre un tube vertical contient le liquide constituant la phase continue de la suspension. La pénétration de ce liquide dans la poudre comprimée en fonction du temps est donnée par l'expression :

$$l^2 = \frac{t}{K}$$

dans laquelle t est le temps et l la hauteur correspondante du liquide dans le tube vertical. La constante K , fonction de la viscosité et de la tension superficielle du liquide, dépend aussi des dimensions des capillaires formés par le tassement du pigment. Une relation simple permet de définir à partir de K le coefficient d'imbibition. Ce coefficient qui caractérise la vitesse de mouillage de la poudre par le liquide est indépendant du tassement de la poudre et des dimensions de l'appareil. Toutes les autres caractéristiques étant constantes, la vitesse de passage du liquide dans le gâteau de pigment est inversement proportionnelle à la viscosité de ce liquide.

Afin de pouvoir comparer les mesures effectuées sur un même pigment avec des liquides de viscosités différentes, nous définirons le degré de mouillage comme le produit du coefficient d'imbibition et de la viscosité. Cette quantité directement fonction de la tension d'adhérence caractérise le pouvoir mouillant.

Les courbes des figures 33 et 34 obtenues expérimentalement représentent la variation de la hauteur du liquide en fonction de la racine carrée du temps. Ces courbes permettent de définir la constante K à partir de laquelle on obtient le coefficient d'imbibition. Les résultats des mesures fournissant la valeur du pouvoir mouillant de divers couples pigment-huile de lin sont représentés dans le tableau X.

Le diamètre moyen des capillaires formés par le tassement de la poudre différant d'un pigment à l'autre, seuls les résultats se rapportant à un même pigment peuvent être comparés.

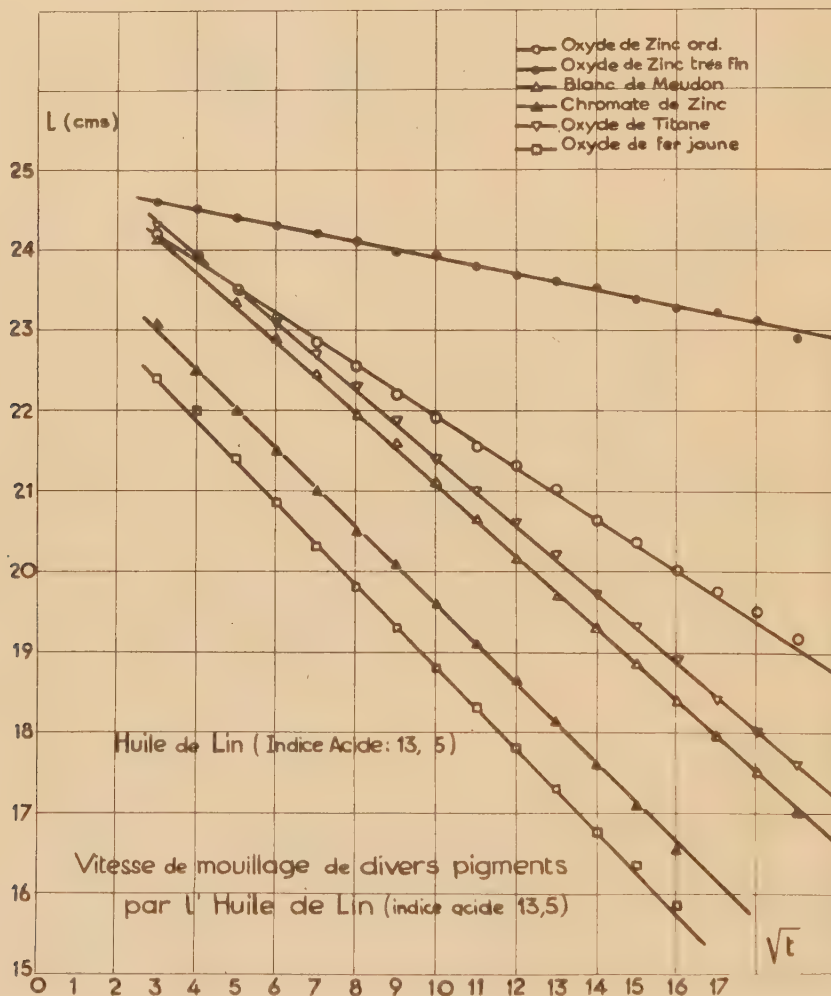


Fig. 34

En s'appuyant sur la conception de BOWLES, la formation de savons à la surface de la particule est un facteur de mouillage puisque la réaction chimique équivaut à une adsorption superficielle. En conséquence, le pouvoir mouillant devrait donc posséder sa valeur maximum lorsqu'il y a réactivité chimique à l'interface solide-liquide. Cependant, dans le cadre de la méthode de mesure considérée la réaction chimique qui se produit dans le cas du couple pigment basique-huile acide entraîne une modification du diamètre moyen des capillaires. Le diamètre moyen des capillaires du couple pigment-huile acide est donc plus petit que celui des capillaires du couple pigment-huile neutre; c'est ce qui applique les faibles valeurs du pouvoir mouillant obtenues pour le couple oxyde de zinc-huile de lin acide.

Ce raisonnement n'est plus valable en ce qui concerne les résultats obtenus avec le blanc de Meudon et le chromate de zinc. Ces pigments réagissent aussi avec les acides gras libres et à l'inverse de l'oxyde de zinc le pouvoir mouillant le plus élevé correspond à l'huile de lin à forte teneur en acides gras. Remarquons toutefois que l'indice de l'huile extraite des suspensions de ces deux pigments passe seulement de 13,5 à 7,7 et 9,5 respectivement tandis que pour l'oxyde de zinc, la réaction est plus complète puisque l'indice d'acide de l'huile extraite est de 5,1.

TABLEAU X

PIGMENT	Pouvoir mouillant	
	Coefficient d'imbibition x Viscosité	
	Indice d'acide de l'huile de lin	
	13,5	<0,1
Oxyde de zinc	$0,546.10^{-5}$	$0,757.10^{-5}$
Oxyde de zinc très fin	$0,054.10^{-5}$	$0,600.10^{-5}$
Blanc de Meudon	$1,176.10^{-5}$	$0,968.10^{-5}$
Chromate de zinc	$1,326.10^{-5}$	$1,283.10^{-5}$
Oxyde de titane	$0,978.10^{-5}$	$1,034.10^{-5}$
Oxyde de fer jaune	$1,476.10^{-5}$	$1,179.10^{-5}$

Pour les suspensions fortement thixotropiques, la concentration du savon formé est toujours supérieure à 2 % du poids du pigment ainsi qu'en témoignent les variations d'acidité de l'huile représentées sur la tableau VII. Cette teneur en savon qui atteint 4,5-5% du poids du pigment pour les suspensions d'oxyde de zinc dans l'huile de lin très acide est supérieure à la quantité nécessaire à l'obtention d'une couche monomoléculaire. Dans ces conditions, le savon métallique intervient au même titre que la phase dispersée.

Dans le cas particulier des pigments réactifs, tout rapprochement entre la thixotropie et le mouillage semble assez difficile. Les phénomènes superficiels à l'interface solide-liquide sont dominés par l'ampleur de la réaction chimique qui enlève tout caractère absolu à la mesure du mouillage.

La détermination du pouvoir mouillant reprend toute sa valeur lorsque le pigment ne présente aucune réactivité chimique en présence des acides gras libres contenus dans l'huile. Il en est ainsi pour les expériences effectuées sur l'oxyde de titane et l'oxyde de fer.

La valeur du pouvoir mouillant du couple oxyde de titane-huile de lin ne varie que très peu avec la teneur de l'huile en acides gras. Ces résultats concordent avec les valeurs du coefficient de dégradation thixotropique des suspensions de ce pigment dans l'un ou l'autre des milieux.

Pour le couple oxyde de fer-huile de lin, le pouvoir mouillant le plus élevé correspond aux suspensions dont le degré de thixotropie est minimum.

En faisant abstraction des anomalies rencontrées dans le cas des pigments réactifs, il semble bien que la thixotropie corresponde à une faible valeur du pouvoir mouillant.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
I. HISTORIQUE ET GENERALITES SUR LA RHEOLOGIE	7
II. THIXOTROPIE	
1. Généralités	10
2. Nécessité d'une méthode de mesure	10
a - Formation de la structure en fonction du temps	11
b - Dégradation de la structure en fonction du gradient de vitesse	12
c - Dégradation de la structure en fonction du temps à déformation constante	14
III. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA THIXOTROPIE	
1. Appareillage	15
2. Expression mathématique des constantes rhéologiques	17
3. Coefficient de dégradation thixotropique	20
4. Définition rhéologique d'un système thixotropique	27
5. Coefficient de rigidité thixotropique	28
a - Thixotromètre statique	29
b - Expression mathématique de la charge de rupture	29
c - Variation de la charge de rupture en fonction du temps	30
IV. RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE PIGMENTS DANS L'HUILE DE LIN	
1. Produits utilisés	34
a - Huile de lin brute	34
b - Huile de lin neutre	35
c - Huile de lin très acide	35
d - Pigments	35
2. Préparation des suspensions	36
3. Mesure des caractéristiques rhéologiques	36
4. Analyse des résultats	39
a - Acidité de l'huile	39
b - Concentration du pigment	41
c - Nature du pigment	44
V. THIXOTROPIE ET MOUILLAGE	46
VI. RESUME ET CONCLUSIONS	50
BIBLIOGRAPHIE	51

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

VISCOSITÉ DES HAUTS POLYMERES

Vu et approuvé.

Paris, le 18 Janvier 1949

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Jean CABANNES

Vu et Permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Jean SARRAILH

